# Anwendung der Faktorenanalyse in der infrarotspektroskopischen Mehrkomponentenanalyse

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Thorolf Linke
aus Langenreinsdorf

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0051

# Anwendung der Faktorenanalyse in der infrarotspektroskopischen Mehrkomponentenanalyse

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Thorolf Linke
aus Langenreinsdorf

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

eingereicht am: 18. 6. 1981

mündliche Prüfung am: 15. 7. 1981

Referent: Prof. Dr. G. Bergmann

Korreferent: PD Dr. H.-J. Götze

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Dezember 1976 bis März 1981 durchgeführt

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen und die ständige Unterstützung meiner Arbeit

Allen Kollegen danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und Zusammenarbeit

Meinen Schwiegereltern danke ich herzlich für ihre Mithilfe bei der Erstellung des Manuskriptes

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Ausgangsposition der Arbeit | 3 |
| 2.1 | Literaturübersicht | 3 |
| 2.1.1 | Die Mehrkomponentenanalyse mit Hilfe der Infrarotspektroskopie | 3 |
| 2.1.2 | Die Anwendung der Faktorenanalyse in der Chemie | 6 |
| 2.1.2.1 | Die Bestimmung der Anzahl der Komponenten in einer Meßwertmatrix | 8 |
| 2.1.2.2 | Die "Target-Transformation" | 9 |
| 2.1.2.3 | Die Zerlegung einer Meßwertmatrix in zwei Faktoren | 10 |
| 2.1.3 | Die Bandenkonturanalyse | 12 |
| 2.2 | Aufgabenstellung | 15 |
| 3 | Grundlagen der Bandenkonturanalyse | 16 |
| 3.1 | Physikalische Erklärung der Bandenform | 16 |
| 3.2 | Bandenprofile und ihre Parameter | 21 |
| 4 | Anwendung der Bandenkonturanalyse auf komplizierte Infrarotspektren | 24 |
| 5 | Mathematische Grundlagen der Faktorenanalyse | 39 |
| 5.1 | Die Berechnung der Anzahl der Komponenten in einem Mehrkomponentensystem | 39 |
| 5.2 | Die Berechnung der Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten aus einer Meßwertmatrix | 45 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 5.2.1 | Die Faktorenanalyse | 45 |
| 5.2.2 | Die Berechnung einer geschätzten Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ | 48 |
| 5.2.2.1 | Die Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ für Zweikomponentensysteme | 51 |
| 5.2.2.2 | Die Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ für Dreikomponentensysteme | 56 |
| 5.2.2.3 | Die Anwendung der Bandenkonturanalyse im Rahmen der Faktorenanalys | 60 |
| 6 | Anwendung der Faktorenanalyse | 65 |
| 6.1 | Anwendung der Faktorenanalyse auf ein gemessenes Zweikomponentensystem (System I) | 67 |
| 6.1.1 | Beschreibung des verwendeten Systems | 67 |
| 6.1.2 | Berechnung der Anzahl der Komponenten | 68 |
| 6.1.3 | Berechnung der Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten | 75 |
| 6.1.4 | Zusammenhang zwischen der dualen Selektivität $\Xi_{12}$ und der Größe der Eigenwerte $\lambda_1$ und $\lambda_2$ für Zweikomponentensysteme | 91 |
| 6.2 | Anwendung der Faktorenanalyse auf ein synthetisches Dreikomponentensystem (System II) | 95 |
| 6.2.1 | Beschreibung des untersuchten Systems | 95 |
| 6.2.2 | Berechnung der Anzahl der Komponenten (Rauschzusatzverfahren) | 99 |
| 6.2.3 | Berechnung der Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen | 114 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 6.2.4 | Einfluß des Rauschens auf die berechneten Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten (System III) | 142 |
| 6.2.5 | Probleme bei der Bandenzuordnung | 157 |
| 6.3 | Anwendung der Faktorenanalyse auf ein gemessenes Dreikomponentensystem (System IV) | 164 |
| 6.3.1 | Beschreibung des untersuchten Systems | 164 |
| 6.3.2 | Berechnung der Anzahl der Komponenten | 167 |
| 6.3.3 | Berechnung der Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten | 172 |
| 6.4 | Anwendung der Faktorenanalyse zur Spektrenglättung | 184 |
| 7 | Zusammenfassung | 191 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 196 |
| 9 | Anhang | 204 |
| 9.1 | Experimentelles | 204 |
| 9.1.1 | Probenherstellung | 204 |
| 9.1.2 | Meßbedingungen | 205 |
| 9.2 | Beschreibungen benutzter Rechenprogramme | 208 |
| 9.2.1 | Programm "ERZEUGE" | 212 |
| 9.2.2 | Programm "EIGENWV" | 215 |
| 9.2.3 | Programm "ITERATION" | 218 |
| 9.3 | Protokolle benutzter Rechenprogramme | 224 |

# 1 Einleitung

Die Infrarotspektroskopie ist schon seit langem eine weitverbreitete Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse.
Ziel der qualitativen Analyse ist die Identifizierung einer Substanz anhand ihres Spektrums; deshalb ist es erforderlich, die zu identifizierende Substanz von anderen eventuell vorhandenen Substanzen zu isolieren, so daß zur Aufnahme des Spektrums eine Reinkomponente vorliegt. Bei der quantitativen Analyse setzt man das Spektrum der reinen Komponente als bekannt voraus - i.a. gewinnt man es durch eine Eichung - und interessiert sich nur für die Konzentration der Substanz.

Die Lichtschwächung des in die Probe eingestrahlten Lichtes wird durch das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz (vgl. Gleichung 5.1) beschrieben. Daraus ergibt sich, daß bei der quantitativen Analyse im Gegensatz zur qualitativen Analyse eine simultane Mehrkomponentenanalyse möglich ist.
Aufgrund der immer weiter fortschreitenden Verbreitung rechnergekoppelter Infrarotspektralphotometer ist die Anwendung auch aufwendiger mathematischer Verfahren zur Auswertung der digital registrierten Spektren heute ohne Probleme möglich. In vielen Fällen läßt

sich eine rechnerunterstützte Auswertung von Spektren "on-line" durchführen, bei Anwendung sehr aufwendiger Methoden ist aber oft eine "off-line" Auswertung sinnvoller. Zu den wegen ihres großen Aufwandes in der Mehrkomponentenanalyse bisher wenig benutzten Verfahren gehören u.a. die Bandenkonturanalyse und die Faktorenanalyse. Die Faktorenanalyse ist ein in vielen geistes- und gesellschaftswissenschaftlichen Disziplinen weitverbreitetes Auswertungsverfahren; in den Naturwissenschaften dagegen wird sie bisher nur relativ selten angewendet.

Die Faktorenanalyse ermöglicht eine Zerlegung einer Meßwertmatrix in Matrizen, deren Multiplikation gerade zu dieser Meßwertmatrix geführt hat.

Für die Anwendung der Faktorenanalyse zur Auswertung von Spektren bedeutet das, daß in einem Rechenschritt - wenn man das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz als erfüllt ansieht - die Extinktionskoeffizienten- und die Konzentrationsmatrix aus der Meßwertmatrix berechnet werden können. Da dies auf das Lösen eines unterbestimmten Gleichungssystems hinausläuft, ist eine eindeutige Lösung des Problems prinzipiell nicht möglich. Im folgenden wird untersucht, welche Voraussetzungen über Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten gemacht werden müssen, um brauchbare Näherungslösungen zu erhalten.

# 2 Ausgangsposition der Arbeit

## 2.1 Literaturübersicht

Aufgrund der in Kapitel 2.2 dargestellten Problemstellung ist es erforderlich, sich mit den folgenden drei Thematiken vertraut zu machen:

1. Mehrkomponentenanalyse,
2. Faktorenanalyse und
3. Bandenkonturanalyse.

Von diesen drei Aspekten der Infrarotspektroskopie ist zweifellos die Mehrkomponentenanalyse der älteste und in den meisten Arbeiten behandelte Aspekt, die Faktorenanalyse der aktuellste.

### 2.1.1 Die Mehrkomponentenanalyse mit Hilfe der Infrarotspektroskopie

Aufgrund ihrer hohen Selektivität ist die Infrarotspektroskopie eine wirkungsvolle Methode der Mehrkomponentenanalyse. Bisher wurden in der Literatur u.a. die folgen-

den Aspekte untersucht:

1. die exakte Festlegung der Meßstellen und
2. die Fehlerminimalisierung der Meßwerte.

Beide Problemkreise sind eng miteinander gekoppelt, denn nur bei einer genauen und reproduzierbaren Festlegung der Meßstellen können genaue Extinktionswerte erwartet werden.

Als Meßstelle wählt man meist die Bandenmaxima der Reinkomponenten (1,2,3). Bergmann und Junker (4) zeigen die Problematik dieser Methode und schlagen als Meßstellen die Maxima der Differenzspektren der Reinkomponenten vor.

Zu dem Problem der Fehlerminimalisierung ist eine Vielzahl von Veröffentlichungen erschienen, daher wird hier nur eine Auswahl vorgestellt.

Lübbers und Niesel (5) wählen zum Fehlerausgleich eine Überbestimmung in der Anzahl der Meßstellen; Bergmann (6) erweitert die Überbestimmung noch in der Anzahl der Eichproben. Während Lübbers und Niesel alle zur Verfügung stehenden Meßpunkte zur Auswertung heranziehen, versucht Herschberg (7) die Anzahl der Meßpunkte zu reduzieren. Er wählt die Meßwerte so aus, daß die Empfindlichkeit H der Eichmatrix maximal wird. Dabei stellt er jedoch fest, daß aufgrund des Rechenaufwandes dieses Verfahren in der Praxis nicht brauchbar ist. Ein objektives, in der Praxis brauchbares Auswahlkriterium schaffen Bergmann und Junker (4). Nach einer Vorauswahl wählen sie

die Meßstellen so aus, daß der Winkel zwischen den Spaltenvektoren der Eichmatrix - die "Distension" - maximal wird.

Andere Methoden, einen Fehlerausgleich durchzuführen, bestehen in der Integration über einzelne Banden des Spektrums. Es gibt dabei zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

1. das Summieren der Meßwerte,
2. das Berechnen der Bandenfunktion und deren Integration.

Die erste Methode hat den Vorteil, daß der Rechenaufwand nur sehr gering ist, hat aber den Nachteil, daß sich überlagernde Banden zur Auswertung nur wenig geeignet sind. Ferner ist es zwangsläufig nicht möglich, die Ausläufer der Banden zu erfassen.

Bei der zweiten Methode lassen sich die Flächen auch sich überlagernder Banden berechnen, allerdings steigt der Rechenaufwand dabei erheblich an.

Die Methode der integralen Absorptionen wurde u.a. von Linke (8) und Köser und Oelert (9) angewendet. Linke konnte mit Hilfe der ersten Methode zeigen, daß die Eichung und Analyse mit integralen Extinktionskoeffizienten bessere Ergebnisse ergibt als die mit maximalen Extinktionskoeffizienten. Köser und Oelert benutzten die zweite Methode und wiesen die Brauchbarkeit dieses Verfahrens auch bei sich überlagernden Banden nach.

Eine weitere Methode zur Verringerung des Meßfehlers be-

steht in der Erweiterung des Bouguer-Lambert-Beerschen-Gesetzes (10,11,12) durch quadratische Glieder (13,4).

Aufgrund der inzwischen gestiegenen Speicherkapazität auch von Kleinrechnern ist heute eine Datenreduktion durch Auswahl von Meßstellen oder durch Integration für die Mehrkomponentenanalyse in vielen Fällen nicht mehr unbedingt erforderlich. Nur in besonderen Fällen -wie z.B. zur Herstellung eines Spektrenkatalogs -kommt man auch heute ohne Datenreduktion nicht aus. Während Clerc et al. (14,15) und Weitkamp (16) eine Datenreduktion durch Verringerung der Auflösung durchführen, reduziert Hirschfeld (17) die Anzahl der Meßwerte, indem er für jede Bande des Spektrums nur die Lage und einen Wert für die Größe der Bande abspeichert.

### 2.1.2 Die Anwendung der Faktorenanalyse in der Chemie

Die Faktorenanalyse ist ein in der Psychologie, Medizin, in den Wirtschafts- und Sozialwissenschaften weit verbreitetes statistisches Verfahren*.

---

*In der vorliegenden Arbeit findet die zu diesen Gebieten erschienene Literatur keine Berücksichtigung, da dies den Rahmen der Arbeit sprengen würde. Überla (18) gibt hierzu eine gute Übersicht.

Erst ab 1970 findet sie Anwendung auch in der analytischen Chemie. Dabei gibt es Anwendungsbeispiele in den verschiedenen physikalisch-chemischen Analysenverfahren wie z.B. in der Kernresonanz- (19), Infrarot- (20,21,22,23), VIS/UV- (24) und Fluoreszenzspektroskopie (25,26,27) und in der Massenspektrometrie (28).

Im wesentlichen gibt es vier größere Anwendungsgebiete der Faktorenanalyse in der analytischen Chemie:

1. die Bestimmung der Anzahl der in einem Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten mit Hilfe der Eigenwerte,
2. die Verifizierung von vorgegebenen oder vermuteten physikalischen Gesetzmäßigkeiten durch die Eigenvektoren einer Meßwertmatrix (sog. "Target-Transformation"),
3. die Versuchsplanung; mit Hilfe der Anzahl der Eigenwerte läßt sich die Anzahl der Einflußgrößen auf eine Meßgröße angeben,
4. die Zerlegung einer Meßwertmatrix in Faktoren; diese Faktoren können als physikalische Größen wie z.B. Emissions- und Anregungsspektren oder als Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen der verschiedenen in den Proben enthaltenen Komponenten interpretiert werden.

Daneben gibt es zahlreiche weitere Anwendungsbeispiele.

Wernimont (29) entwickelte mit Hilfe der Eigenwerte einen Test für die Messung der Langzeitstabilität von UV-Spektrophotometern und für den Qualitätsvergleich verschiedener Photometer.

### 2.1.2.1 Die Bestimmung der Anzahl der Komponenten in einer Meßwertmatrix

Antoon et al. (23) untersuchten im IR-Spektralbereich (3200 - 2700 $cm^{-1}$) Mischungen von o-, m- und p-Xylol und konnten dabei anhand der von null verschieden Eigenwerte, d.h. des Ranges der Meßwertmatrix nachweisen, daß die Mischungen aus drei Komponenten bestanden. Die gleichen Substanzen untersuchten Rasmussen et al. (22) in dem Bereich von 3500 - 500 $cm^{-1}$. Außerdem wurden von ihnen Mischungen von Alkanen - Nonan, Dekan und Dodekan - in verschiedenen Bereichen gemessen. In allen Fällen bestätigte die Faktorenanalyse, daß die Mischungen aus drei Komponenten bestanden.
Hugus und Alwady (30) beschäftigten sich mit der Entwicklung statistischer Tests für die Bestimmung des Ranges von Matrizen. Als Testgröße wählten sie

1. den Standardfehler jeden Eigenwertes,
2. die Anzahl der unter Zugrundelegung einer bestimmten Anzahl von Komponenten aus den Eigenvektoren berech-

neten Werte, die sich von den entsprechenden Meßwerten um mehr als 3σ unterscheiden und

3. einen $\chi^2$-Wert.

Sie konnten so zwei Hydrolyseprodukte von $[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2]^{4+}$ nachweisen.

Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Anzahl der Komponenten in Mischungen stammen von Kankare (31), Wernimont (29) und Malinowski (32).

### 2.1.2.2 Die "Target-Transformation"

Bei der "Target-Transformation" werden Zielvektoren vorgegeben, in die die Eigenvektoren der Meßwertmatrix mit Hilfe einer Rotationsmatrix $\underline{\underline{P}}$ (gr.:Rho) transformiert werden. Dabei findet ein Fehlerausgleich nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate statt. Sind in den Zielvektoren einzelne Elemente nicht bekannt, können diese vorausgesagt werden. Eine gute Übersicht über die "Target-Transformation" gibt Malinowski (33), daher sollen hier nur einige wenige Arbeiten exemplarisch behandelt werden.

Weiner und Malinowski ( 34,35 ) zeigten, daß in der NMR-Spektroskopie die Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung näherungsweise durch drei Faktoren beschrieben werden kann. Als diese drei Faktoren wurden die chemischen Verschiebungen in den Lösungs-

mitteln Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenbromid gefunden.
Ferner untersuchte Weiner (36), ob in einem Mehrkomponentensystem die einzelnen Komponenten eindeutig zu bestimmen sind, wenn für mehr Substanzen, als in den Mischungen Komponenten enthalten sind, Eichspektren bekannt sind. Für ein Zweikomponentensystem, bei dem die Eichspektren für drei Komponenten zur Auswahl standen, gelang dies. Weitere Anwendungsbeispiele der "Target-Transformation" liefern Lin und Liu (20) und Lin und Lin (21), die sie auf Vierkomponentensysteme anwendeten.

### 2.1.2.3 Die Zerlegung einer Meßwertmatrix in zwei Faktoren

Eine Meßwertmatrix, die sich als Produkt zweier Matrizen darstellen läßt, kann mit Hilfe der Faktorenanalyse in zwei Faktoren zerlegt werden. Führt man weitere Informationen über die gesuchten wahren Faktoren in die Rechnung ein, kann aus der Matrix der Eigenvektoren eine Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ berechnet werden, die die Eigenvektoren so transformiert, daß Näherungswerte für die gesuchten Matrizen erhalten werden.
Warner et al. (25) gingen davon aus, daß alle Elemente

der mit der Rotationsmatrix $\underline{R}$ multiplizierten Matrix der Eigenvektoren positiv sein müssen, und konnten so für Zweikomponentensysteme in der Fluoreszenzspektroskopie die Anregungs- und Emissionsspektren der Reinkomponenten berechnen. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens wurde von Moses (26) bestätigt.

Die gleiche Überlegung wie Warner et al. stellte Ohta (24) für Dreikomponentenfarbstoffgemische im UV-Spektralbereich an. Dabei konnte zwar eine deutliche Ähnlichkeit der aus den Eigenvektoren berechneten mit den wahren Spektren der einzelnen Farbstoffe festgestellt werden, es zeigte sich jedoch auch, daß die Bedingung, daß alle Extinktionskoeffizienten positiv sein sollen, zu einem sehr breiten Lösungsbereich für die Elemente der Rotationsmatrix führt. Knorr et al. (37) entwickelten ein Verfahren, um aus massenspektrometrischen Messungen von Mischungen die Konzentrationsverhältnisse und die Massenspektren der Reinkomponenten zu berechnen. Der wesentliche Nachteil des von ihnen beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß jede Komponente in ihrem Massenspektrum mindestens einen Punkt enthalten muß, an dem es einen endlichen Wert hat, während alle anderen Komponenten an diesem Punkt die Intensität Null haben müssen. Diese Einschränkung ist für viele Meßmethoden wie z.B. für die Infrarot- oder Ultraviolettspektroskopie so gravierend, daß hier dieses Verfahren nicht brauchbar ist.

## 2.1.3 Die Bandenkonturanalyse

Aufgabe der Bandenkonturanalyse ist die Berechnung von Größen, die zur Charakterisierung von Absorptionsbanden geeignet sind; dazu gehören die Bandenlage, -höhe, -halbwertsbreite und die -fläche. Ferner ist auch die Größe des Untergrundes des gesamten Spektrums oft von Interesse.
Ausgangspunkt der Bandenkonturanalyse waren Untersuchungen über die Abhängigkeit der gemessenen Extinktionskoeffizienten von der spektralen Spaltbreite.
Es zeigte sich, daß die Faltung der wahren Extinktionskoeffizienten mit der Spaltfunktion zu einer deutlichen Verkleinerung des Bandenmaximums bei gleichzeitigen Bandenverbreiterung führte.
Die integrale Absorption A

$$A = \int_0^\infty \varepsilon d\nu \qquad (2.1)$$

(dabei ist $\varepsilon$ der Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl $\nu$) wird deutlich weniger von der Spaltbreite beeinflußt als die Extinktionskoeffizienten. Interessiert man sich für die wahren integralen Absorptionen, müssen die von Bourgin (38) und Wilson und Wells (39) beschriebenen Verfahren angewendet werden. Dazu werden Messun-

gen bei verschiedenen Werten für das Produkt der Konzentration und der Schichtdicke (c•d) durchgeführt und die integrale Absorption auf c•d = 0 extrapoliert. Ferner ist eine Flügelkorrektur nach Ramsey (40,41) durchzuführen. Einfacher ist eine Entfaltung (Dekonvolution) (42,43) und anschließende Bandenkonturanalyse. Die Berechnung der Bandenfläche kann dann aus den Bandenparametern erfolgen. Der Vorteil dieser Methode liegt in dem sehr viel geringeren Meßaufwand; allerdings vergrößert sich der Rechenaufwand.

Grundlage einer Bandenkonturanalyse ist die Vorgabe eines mathematischen Modells, an das das gemessene Spektrum angepaßt werden soll. Als mathematische Modelle kommen Gauß- oder Lorentzfunktionen (44) oder Kombinationen von beiden, z.B. die Voigt-Funktion (45) in Frage.
Grundsätzlich ist zwischen iterativen (46,47,48,49) und nichtiterativen (50,51) Verfahren zu unterscheiden. Nur die iterativen Verfahren sind für den allgemeinen Fall einer Kombination zwischen Gauß- und Lorentzfunktion anwendbar. Von Pitha und Jones wurden (46,47,48) einige Rechenprogramme zur iterativen Berechnung der Bandenparameter für verschiedene Modellfunktionen entwickelt. Von Junker (49) stammt ein Programm zur Anpassung von Spektren an reine Lorentzfunktionen; dabei konnte gezeigt werden, daß bei genügender Meßdichte Mehrkomponentenanalyse mit Hilfe von para-

metrisierten Spektren möglich ist. Köser und Oelert (9) und Zinn (52) bestätigen das.
Weitere Probleme der Parametrisierung von Spektren, wie z.B. der Einfluß der Qualität der Anfangsparameter, der Meßdichte u.ä. auf den Restfehler bei der Anpassung des gemessenen Spektrums an die Modellfunktion sollen hier nicht behandelt werden, sie werden ausführlich von Zinn (52) diskutiert.

## 2.2 Aufgabenstellung

Im folgenden soll ein Verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, die in den Eigenvektoren (vgl. Kapitel 5.2) einer Meßwertmatrix enthaltenen Informationen über Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen wiederzugewinnen.

Diese Problemstellung läßt sich in folgende Teilbereiche gliedern:

1. Die Anzahl der in einem unbekannten Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten ist zu bestimmen.
2. Es ist eine Rotationsmatrix derart zu berechnen, daß die aus der Meßwertmatrix berechneten Eigenvektormatrizen so transformiert werden, daß sie der Extinktions- bzw. Konzentrationsmatrix möglichst gut angepaßt werden.
3. Dabei eventuell auftretende Störungen sollen mit Hilfe der Bandenkonturanalyse beseitigt werden.

Das zu entwickelnde Verfahren soll für Zwei- und Dreikomponentensysteme anwendbar sein.

Die Qualität des Verfahrens ist an synthetischen, aber auch an gemessenen Mehrkomponentensysteme zu prüfen.

# 3 Grundlagen der Bandenkonturanalyse

## 3.1 Physikalische Erklärung der Bandenform

Rotationsübergänge, die nach einem einfachen quantenmechanischen Modell diskrete scharfe Übergänge aufweisen sollten, zeigen bei genauer Betrachtung relativ breite Absorptionsbanden. Drei Effekte bewirken diese Verbreiterung (53,54):

1. die Strahlungsdämpfung,
2. der Dopplereffekt und
3. die Stoßverbreiterung.

Die Strahlungsdämpfung beruht auf der schon in der klassischen Physik bekannten Tatsache, daß ein schwingender Dipol Energie aussendet. Dieser Vorgang ist nicht monochromatisch. Die Fourier-Analyse liefert dafür als Bandenprofil eine Lorentzfunktion (zur Definition der Lorentzfunktion vgl. Gleichung 3.6). Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ ergibt sich nach Gleichung 3.1

$$\Delta\nu = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \cdot \nu^2 \qquad (3.1)$$

dabei ist

e die Ladung des Oszillators,

m seine Masse und

c die Lichtgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium.

Für eine Bande bei 1000 $cm^{-1}$ erhält man eine Halbwertsbreite $\Delta\nu$ von etwa $10^{-6}$ $cm^{-1}$ (vgl. Seshardi und Jones (55)).

Nach Gleichung 3.1 ist die Halbwertsbreite bei klassischer Betrachtungsweise unabhängig von der Wellenlängenskala und der Intensität.

Die Halbwertsbreite, die auf die Strahlungsdämpfung zurückzuführen ist, wird als natürliche Halbwertsbreite einer Bande bezeichnet.

Die Bandenverbreiterung durch den Dopplereffekt beruht auf der thermischen Bewegung der Moleküle. Befänden sich alle Moleküle in Ruhe und könnte die Verbreiterung aufgrund der Strahlungsdämpfung vernachlässigt werden, würden die betrachteten Moleküle monochromatisch an der Stelle $\nu_o$ absorbieren. Aufgrund der thermischen Bewegung absorbieren die Moleküle jedoch in Abhängigkeit von ihrer Geschwindigkeit v an der Stelle $\nu$:

$$\nu = \nu_o \cdot (1 \pm v/c) \qquad (3.2)$$

dabei ist

$\nu_o$ die Lage des Bandenmaximums,

$v$ die Geschwindigkeit der Moleküle und

$c$ die Lichtgeschwingigkeit.

Aufgrund der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung erhält man dn/n Moleküle in dem Geschwindigkeitsintervall dv:

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{M}{2RT} v^2\right) \cdot dv \qquad (3.3)$$

dabei ist

$M$ die Molmasse des Gases,

$R$ die Gaskonstante und

$T$ die absolute Temperatur.

Integration von Gleichung 3.3 unter Berücksichtigung von

$$\int_0^\infty I_\nu d\nu = 1$$

($I_\nu$ ist die Absorption an der Stelle $\nu$)

und Einsetzen in Gleichung 3.2 liefert eine Halbwertsbreite $\Delta\nu$ von

$$\Delta\nu = 2 \cdot (\ln 2)^{1/2} \cdot \left(\frac{2RT}{Mc^2}\right)^{1/2} \cdot \nu_o \qquad (3.4)$$

Für $\nu_o = 1000\ cm^{-1}$ ergibt sich für ein Gas mit einer

Molmasse von 100 $g \cdot mol^{-1}$ bei einer Temperatur von 20°C eine Halbwertsbreite von etwa $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ $cm^{-1}$.

Die Theorie zur Stoßverbreiterung von Linien wurde zuerst von Lorentz (56) entwickelt. Später wurde sie von Van Vleck und Weisskopf (57) erweitert. Lorentz ging von der Annahme aus, daß Moleküle während der Zeit zwischen zwei Stößen mit benachbarten Molekülen an einer diskreten Wellenzahl absorbieren bzw. emittieren. Stoßen Moleküle aufeinander, wird die Emission bzw. Absorption abrupt abgebrochen und die vorhandene Schwingungsenergie vollständig in kinetische Energie umgewandelt. Nach dem Stoß bewegt sich das Molekül nicht mehr in der ursprünglichen Richtung weiter, sondern es wechselt seine Richtung. Dabei werden alle Raumrichtungen für die Bewegung gleich wahrscheinlich. Als Bandenprofil ergibt sich eine sogenannte Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite $\Delta\nu$ (vgl. White (58)) von

$$\Delta\nu = 4 \cdot N \cdot \rho^2 \cdot D \cdot \left( \frac{RT}{\pi M^3} \right)^{1/2} . \qquad (3.5)$$

Dabei ist $\rho$ der Stoßdurchmesser des Gasmoleküls,

D die Dichte,

M die Molmasse und

N die Loschmidt-Zahl.

Setzt man in Gleichung 3.5 für ρ und D Werte für die flüssige Phase ein (vgl. Ramsay (40)), erhält man Halbwertsbreiten in der Größenordnung von 10 $cm^{-1}$.

Neben diesen drei diskutierten physikalischen Effekten, die zu einer Bandenverbreiterung führen, gibt es auch noch apparative und chemische Effekte. Von den apparativen Effekten kommt dem Einfluß der Spaltbreite des Monochromators besondere Bedeutung zu. Bei einer relativ großen spektralen Spaltbreite nimmt die Höhe der Bande ab, gleichzeitig nimmt jedoch die Halbwertsbreite zu. Die Bandenfläche ist jedoch relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen der spektralen Spaltbreite s. Für $s \leq 0{,}2 \cdot \Delta\nu$ nähert sich die gemessene Halbwertsbreite der wahren (vgl. Russell und Thompson (59)).

Chemische Effekte, die zu einer Bandenverbreiterung führen, beruhen auf einer Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit der Moleküle in Folge von Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. Typische Beispiele hierfür sind die OH-Banden des Alkohols (vgl. Kapitel 4).

## 3.2 Bandenprofile und ihre Parameter

Die Überlegungen in Abschnitt 3,1 führen zu Profilen der Banden, die durch Gauß- und Lorentzfunktionen beschrieben werden können.
Die Lorentzfunktion ist definiert durch:

$$E_L(\nu) = \frac{E_o}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_L/2}\right)^2} \qquad (3.6)$$

die Gaußfunktion durch

$$E_G(\nu) = E_o \cdot \exp\left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_G/2}\right)^2\right] \qquad (3.7)$$

dabei ist

$E_L(\nu)$ die Extinktion für eine Lorentzkontur an der Stelle $\nu$,

$E_G(\nu)$ die Extinktion für eine Gaußfunktion an der Stelle $\nu$,

$E_o$ die Extinktion im Bandenmaximum,

$\nu_o$ die Lage des Bandenmaximums,

$\Delta\nu_L$ die Halbwertsbreite für die Lorentzfunktion und

$\Delta\nu_G$ die Halbwertsbreite für die Gaußfunktion.

Diese beiden Funktionen - Gauß- und Lorentzfunktion - stellen Grenzfälle dar. Tatsächlich lassen sich Infrarotbanden durch Anteile von beiden beschreiben; daher sind Kombinationen von beiden Funktionen am besten zur Bandenanpassung geeignet.

Als mögliche Kombinationen werden in der Literatur verschiedene Modelle beschrieben:

1. die Produktfunktion (u.a. Voigt (45)):

$$E_{G\cdot L}(\nu) = E_o \cdot \left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_L/2}\right)^2\right]^{-1} \cdot \exp\left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_G/2}\right)^2\right] \tag{3.8}$$

2. die Summenfunktion (u.a. Seshardi (55)):

$$E_{G+L}(\nu) = E_{o,L} \cdot \left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_L/2}\right)^2\right]^{-1} + E_{o,G} \cdot \exp\left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_G/2}\right)^2\right] \tag{3.9}$$

$E_{o,L}$ ist die Extinktion im Maximum einer Bande mit Lorentzkontur,

$\Delta\nu_L$ ist die Halbwertsbreite einer Bande mit Lorentzkontur,

$E_{o,G}$ ist die Extinktion im Maximum einer Bande mit Gaußkontur und

$\Delta\nu_G$ ist die Halbwertsbreite einer Bande mit Gaußkontur.

Durch die Größen $E_{o,L}$ und $E_{o,G}$ erfolgt eine Gewichtung. Für $E_{o,L}$ und $E_{o,G}$ gilt:

$$E_{o,L} + E_{o,G} = E_o \ .$$

Für eine reine Lorentz- oder Gaußfunktion erhält man drei zu berechnende Parameter für jede Bande. Für die Produktfunktion sind es vier, für die Summenfunktion fünf. Durch Vorgabe eines bestimmten Verhältnisses der Halbwertsbreiten $\Delta\nu_L/\Delta\nu_G$ kann die Anzahl der Parameter auch für die Summenfunktion auf vier verringert werden (vgl. hierzu Pitha und Jones (47) und Zinn (52)).

## 4 Anwendung der Bandenkonturanalyse auf komplizierte Infrarotspektren

Für die in Abschnitt 5.2.2.3 beschriebene Anwendung der Bandenkonturanalyse zur Korrektur der durch Iteration erhaltenen Rotationsmatrix $\underline{Q}$ für die Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ (zur Definition der Eigenvektoren vgl. Abschnitt 5.2.1) ist es erforderlich, die Grenzen für die Anwendung der Bandenkonturanalyse auf komplizierte Infrarotspektren zu untersuchen.

Smith (60) zeigt, daß die Bandenkonturanalyse bis zu einem Überlappungsgrad (vgl. Gleichung 4.1) von $\delta \geq 1{,}256$ für Gaußfunktionen und bis zu $\delta \geq 1{,}114$ für Lorentzfunktionen brauchbare Ergebnisse liefert. Ist der Überlappungsgrad $\delta$ kleiner als die angegebenen Grenzwerte, sind keine physikalisch sinnvollen Bandenparameter zu erwarten.

$$\delta = (\nu_{o1} - \nu_{o2}) \cdot \frac{\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2}{\Delta\nu_1 \cdot \Delta\nu_2} \qquad (4.1)$$

mit $\nu_{oi}$ Lage des Bandenmaximums für die Bande i

$\Delta\nu_i$ Halbwertsbreite der Bande i

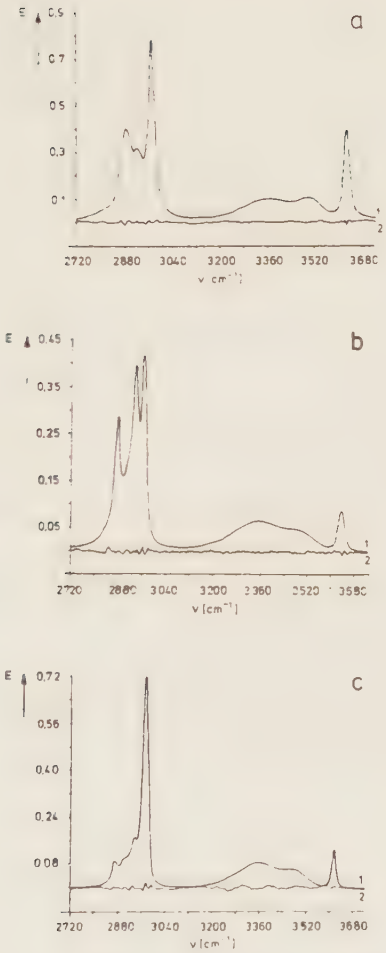


Abbildung 4.1: Durch Bandenkonturanalyse berechnete Spektren (1) und ihre Abweichungen von den Meßwerten (2) für
a) Äthanol (c=0,222 mol·l$^{-1}$; d=0,0507 cm)
b) n-Butanol (c=0,228 mol·l$^{-1}$; d=0,0101 cm)
c) t-Butanol (c=0,126 mol·l$^{-1}$; d=0,0101 cm)

Zinn (52) gibt als Grenzwert für die Berechnung physikalisch sinnvoller Bandenparameter eine duale Selektivität $\Xi_{ij}$ von 0,8 an

$$\Xi_{ij} = \sqrt{1 - \frac{(\Sigma E_{ki} \cdot E_{kj})^2}{\Sigma E_{ki}^2 \cdot \Sigma E_{kj}^2}} \qquad (4.2)$$

für k=1,2,...,n (n ist dabei die Anzahl der Meßstellen pro Spektrum).

Beide Definitionen für die Überlagerung von Banden - sowohl die für den Überlappungsgrad $\delta$ als auch für die Selektivität $\Xi_{ij}$ - gehen von Banden gleicher Größe aus.

Im folgenden wurden als Testsubstanzen für die Wirkungsweise der Bandenkonturanalyse Äthanol, n-Butanol und t-Butanol untersucht. Die Messungen erfolgten in einem Spektralbereich von 4000 $cm^{-1}$ bis 2512 $cm^{-1}$ bei einem Meßpunktabstand von 2 $cm^{-1}$. Es wurden 17 Äthanol-, 13 n-Butanol- und 18 t-Butanolspektren vermessen. In Abbildung 4.1 sind die durch Bandenkonturanalyse berechneten Spektren (Kurve 1) zusammen mit den Abweichungen von den Meßwerten (Kurve 2) exemplarisch für eine Probe jeder Substanz dargestellt; dabei wurde bei der Bandenkonturanalyse eine Summenfunktion (vgl. Gleichung 3.9) verwendet.

Ursachen für das Auftreten von Banden in dem gemessenen Bereich sind OH-Schwingungen (3700 $cm^{-1}$ bis 3000 $cm^{-1}$)

und CH-Schwingungen (3000 $cm^{-1}$ bis 2700 $cm^{-1}$). In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind die aus den Bandenparametern (Tabelle 4.1) ermittelten Einzelbanden zusammen mit ihren Summen dargestellt; Abbildung 4.2 ist das Aussehen der OH-Banden, Abbildung 4.3 das der CH-Banden zu entnehmen.

Berechnet man für die CH-Schwingungen die partiellen Selektivitäten $\Xi_j$:

$$\Xi_j = \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{m} \Xi_{ij} \qquad (4.3)$$

dabei ist m die Anzahl der Banden

erhält man Tabelle 4.2.

Aus den Abbildungen 4.2 und 4.3 wird deutlich, daß trotz der hohen Selektivität der Banden mit Problemen bei der Bandenkonturanalyse zu rechnen ist:

1. Die Definitionen für die Selektivität $\Xi_{ij}$ und für den Überlappungsgrad $\delta$ gehen davon aus, daß die betrachteten Banden etwa gleich große Intensität haben. Dies ist jedoch für die CH-Banden nicht der Fall.
2. Meßtechnisch ist es zwangsläufig nicht möglich, alle Banden eines Spektrums im optimalen Extinktionsbereich von etwa 0,2 EE bis etwa 0,8 EE zu vermessen (sofern jede Probe nur bei einer Schichtdicke vermessen werden soll). Dadurch wird der

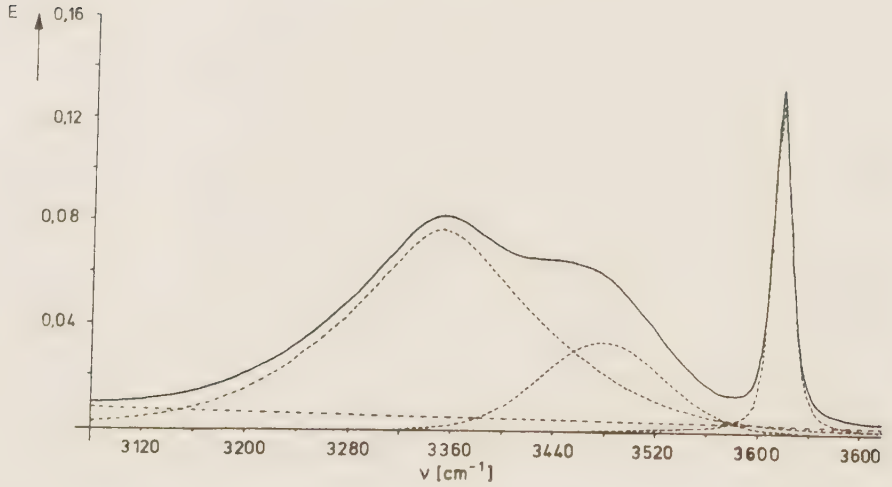


Abbildung 4.2: OH-Banden des t-Butanols (c=0,126 mol·l$^{-1}$, d=0,0101 cm) und die sich daraus ergebende Summe (Bandenparameter vgl. Tabelle 4.1)

Abbildung 4.3: CH-Banden des t-Butanols (c=0,126 mol·l$^{-1}$, d=0,0101 cm) und die sich daraus ergebende Summe (Bandenparameter vgl. Tabelle 4.1)

| $E_{o,L}$ [EE] | $\nu_o$ [$cm^{-1}$] | $\frac{2}{\Delta\nu_L}$ [cm] | $\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_G}$ [cm] | $E_{o,G}$ [EE] |
|---|---|---|---|---|
| 0,0832 | 3616,8 | -0,1545 | 0,0769 | 0,0458 |
| 0,1585 | 3478,5 | -260,09 | 0,0198 | 0,0313 |
| 0,0315 | 3352,2 | 0,0158 | 0,0076 | 0,0567 |
| 0,1569 | 2973,2 | 0,1093 | 0,0720 | 0,5162 |
| 0,0613 | 2938,4 | 0,0854 | 0,0245 | 0,0892 |
| 0,0132 | 2888,3 | 0,0083 | 0,0748 | 0,0318 |
| 0,0723 | 2870,8 | 0,0850 | 9,9999 | 0,0000 |

Tabelle 4.1: Bandenparameter für die in Abbildung 4.2 und 4.3 dargestellten Banden (vgl. Gleichung 3.9)

| Bande [$cm^{-1}$] | Partielle Selektivität $E_j$ |
|---|---|
| 2973,2 | 0,982 |
| 2938,4 | 0,897 |
| 2888,3 | 0,940 |
| 2870,8 | 0,935 |

Tabelle 4.2: Partielle Selektivitäten für die in Abbildung 4.3 dargestellten CH-Banden von t-Butanol

Meßfehler für die verschiedenen Banden unterschiedlich.

Da neben der Bestimmung der Bandenlage auch die Berechnung der Bandenfläche für die spätere Anwendung der Bandenkonturanalyse von besonderer Bedeutung ist, werden diese beiden Parameter hier ausführlich behandelt. Zinn (52) diskutiert ausführlich auch die Genauigkeit der übrigen Parameter anhand von synthetischen Spektren und Spektren von Xylol, Phenanthren und Toluol.

Da bei der Anwendung der Bandenkonturanalyse zur Korrektur der iterativ erhaltenen Rotationsmatrix besondere Bedeutung den Parametern Bandenlage und -fläche zukommt, werden diese beiden Größen im folgenden ausführlich behandelt. Zur Berechnung der Bandenfläche ist die Kenntnis aller Bandenparameter notwendig, daher gibt deren Genauigkeit einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit aller anderen Parameter.

In den Tabellen 4.3 bis 4.5 sind die Mittelwerte der durch Bandenkonturanalyse ermittelten Bandenlagen mit ihren 2σ-Vertrauensbereichen aufgeführt. Ferner sind diesen Tabellen die Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH-Banden sowie die 2σ-Vertrauensbereiche für $f_i$ zu entnehmen. Die Grenzen des Vertrauensbereiches eines Mittelwertes $\bar{x}$ sind nach Sachs (61) definiert:

| | Mittlere Bandenlage [$cm^{-1}$] | 2σ-Vertrauensbereiche für die Bandenlagen [$cm^{-1}$] | Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH-Banden [%] | 2σ-Vertrauensbereiche für die Flächenanteile $f_i$ [%] |
|---|---|---|---|---|
| OH | 3643,0 | 1,2 | | |
| | 3507,1 | 7,6 | | |
| | 3357,6 | 22,6 | | |
| CH | 2974,9 | 0,6 | 27,1 | 6,6 |
| | 2930,1 | 1,2 | 17,5 | 8,6 |
| | 2884,9 | 2,6 | 55,5 | 14,8 |

Tabelle 4.3: Durch Bandenkonturanalyse berechnete mittlere Bandenlagen für die OH- und CH-Banden und ihre 2σ-Vertrauensbereiche sowie die mittleren Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH-Banden mit ihren 2σ-Vertrauensbereichen für Äthanol

| | Mittlere Bandenlage [$cm^{-1}$] | 2σ-Vertrauensbereiche für die Bandenlagen [$cm^{-1}$] | Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH-Banden [%] | 2σ-Vertrauensbereiche für die Flächenanteile $f_i$ [%] |
|---|---|---|---|---|
| OH | 3635,8 | 1,0 | | |
| | 3505,0 | 22,8 | | |
| | 3347,8 | 29,2 | | |
| CH | 2962,9 | 0,4 | 19,1 | 1,4 |
| | 2933,0 | 0,4 | 45,7 | 0,6 |
| | 2872,3 | 0,8 | 35,3 | 1,2 |

Tabelle 4.4: Durch Bandenkonturanalyse berechnete mittlere Bandenlagen für die OH- und CH-Banden und ihre 2σ-Vertrauensbereiche sowie die mittleren Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH-Banden mit ihren 2σ-Vertrauensbereichen für n-Butanol

| | Mittlere Bandenlage [$cm^{-1}$] | 2σ-Vertrauensbereiche für die Bandenlagen [$cm^{-1}$] | Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH- Banden [%] | 2σ-Vertrauensbereiche für die Flächenanteile $f_i$ [%] |
|---|---|---|---|---|
| OH | 3616,3 | 1,0 | | |
| | 3475,5 | 11,0 | | |
| | 3357,4 | 4,8 | | |
| CH | 2973,1 | 0,6 | 45,3 | 5,4 |
| | 2938,0 | 2,0 | 26,2 | 5,6 |
| | 2896,2 | 2,5 | 22,4 | 5,8 |
| | 2869,9 | 1,2 | 7,5 | 1,2 |

Tabelle 4.5: Durch Bandenkonturanalyse berechnete mittlere Bandenlagen für die OH- und CH-Banden und ihre 2σ-Vertrauensbereiche sowie die mittleren Flächenanteile $f_i$ der einzelnen CH-Banden an der Gesamtfläche aller CH-Banden mit ihren 2σ-Vertrauensbereichen für t-Butanol

$$\bar{x} \pm t \cdot s/\sqrt{n} \qquad (4.4)$$

dabei ist

t der Wert der t-Verteilung bei einer statistischen Sicherheit von S% mit n-1 Freiheitsgraden

s die geschätzte Standardabweichung und

n die Anzahl der Meßwerte .

1. Diskussion der Genauigkeit bei der Bestimmung der Bandenlage:

Vergleicht man den Vertrauensbereich der Bandenlage mit dem Meßpunktabstand von 2 $cm^{-1}$, zeigt sich, daß für die CH-Banden und für die freie OH-Bande* die Vertrauensbereiche etwa einem Meßpunktabstand entsprechen. In günstigen Fällen (bei den Banden 2962,9 $cm^{-1}$ und bei 2933,0 $cm^{-1}$ für n-Butanol) ergibt sich ein Vertrauensbereich, der nur 25% des Meßpunktabstandes beträgt. In ungünstigen Fällen (bei der Bande 2884,9 $cm^{-1}$ des Äthanols und bei der Bande bei 2896,2 $cm^{-1}$ des t-Butanols) erhält man Vertrauensbereiche von etwa 130%

---

*Zur OH-Brückenbindung von Alkoholen sind zahlreiche Arbeiten durchgeführt worden, besonders erwähnt werden sollen hier nur Luck (62), Coggeshall u. Saier (63), Liddel u. Becker (64) und Badger u. Bauer (65). Eine gute Übersicht über diesen Problemkreis geben Pimentel u. McClellan (66).

des Meßpunktabstandes.

Die Vertrauensbereiche für die gebundenen OH-Banden sind jedoch erheblich größer. Sie erreichen eine Breite bis zu etwa 30 $cm^{-1}$.

Die Ursache für die relativ großen Streuungen bei der Bestimmung der Bandenlage derjenigen OH-Banden, die durch Wasserstoffbrückenbindungen des Alkohols entstanden sind, liegt darin, daß bei zunehmender Konzentration an Alkohol diese Banden immer größer werden und sich damit also immer stärker überlagern. Dadurch wird eine genaue Bestimmung der Bandenparameter erschwert. Mißt man bei sehr kleinen Konzentrationen, so sind diese Banden so klein, daß sie nicht mehr im optimalen Meßbereich von etwa 0,2EE bis 0,8EE liegen. Auch dies führt zu einer nur ungenauen Bestimmung der Bandenparameter.

2. Diskussion der Genauigkeit bei der Bestimmung der Bandenfläche:

Um den Einfluß von Meßfehlern, die auf ungenaue Konzentrationen zurückzuführen sind, bei der Bestimmung der Genauigkeit der Bandenfläche auszuschließen, wird im folgenden nicht die Fläche der einzelnen CH-Banden untersucht, sondern ihr Anteil an der Gesamtfläche aller CH-Banden.

Diese Anteile $f_i$ und ihre $2\sigma$-Vertrauensbereiche sind in den Tabellen 4.3 bis 4.5 für die drei Testsubstanzen aufgeführt.

Berechnet man für die Flächenanteile die relativen Variationskoeffizienten $V_r$, so ergibt sich Tabelle 4.6. $V_r$ ist definiert durch Gleichung 4.5

$$V_r[\%] = \frac{s/\bar{x}}{\sqrt{n-1}} \cdot 100 \qquad (4.5)$$

dabei ist

s die Standardabweichung,

$\bar{x}$ der Mittelwert und

n die Anzahl der Meßwerte.

| Substanz | $V_r$[Rel.%] | | | |
|---|---|---|---|---|
| Äthanol | 5,9 | 12,9 | 6,5 | |
| n-Butanol | 1,8 | 0,3 | 0,2 | |
| t-Butanol | 2,4 | 5,2 | 6,3 | 3,9 |

Tabelle 4.6: Relative Variationskoeffizienten (vgl. Gleichung 4.5) für die CH-Banden von Äthanol, n-Butanol und t-Butanol (die $V_r$-Werte sind für die Substanzen in der Reihenfolge der CH-Banden wie in den Tabellen 4.3 bis 4.5 aufgeführt)

Anhand der relativen Variationskoeffizienten $V_r$ für die verschiedenen CH-Banden zeigt sich, daß i.a. die Bandenfläche recht genau berechnet werden kann.

Erwartungsgemäß zeigt n-Butanol das beste Ergebnis. Da hier drei fast gleich große Banden, die sich zudem auch nur wenig überlagern (vgl. Abbildung 4.1b), vorliegen, sind hier die Variationskoeffizienten deutlich kleiner als bei den anderen untersuchten Substanzen. Sie betragen zwischen 0,2rel.% und 1,8rel.%. Für t-Butanol sind die Werte für $V_r$ größer; sie erreichen Größen zwischen 2,4rel.% und 6,3rel.%. Beim Äthanol, das eine kleine Bande zwischen zwei erheblich größeren Banden aufweist (vgl. Abbildung 4.1a), sind die Variationskoeffizienten mit Werten bis 12,9rel.% am größten.

Es läßt sich also zusammenfassen:

1. Die Bandenkonturanalyse liefert für die Bandenlage i.a. sehr genaue Ergebnisse, der Vertrauensbereich für die Bandenlage ist deutlich besser als der Meßpunktabstand.
2. Die Berechnung der Bandenfläche ist weniger genau. Die Größe des dabei auftretenden Fehlers ist im wesentlichen abhängig davon, inwieweit kleine Banden von deutlich größeren überlagert werden.

# 5 Mathematische Grundlagen der Faktorenanalyse

## 5.1 Die Berechnung der Anzahl der Komponenten in einem Mehrkomponentensystem

In den verschiedenen Methoden der Spektroskopie kann über weite Bereiche das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad (5.1)$$

als gültig angesehen werden. Dabei bedeuten
E die Extinktion,
$\varepsilon$ der Extinktionskoeffizient,
c die Konzentration und
d die Schichtdicke.
Liegen n Meßstellen für eine Komponente k vor, wird das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz zu

$$E_i = \varepsilon_{ik} \cdot c_k \cdot d \quad (\text{mit } i=1,2,\ldots,n) \qquad (5.2)$$

erweitert.
Für ein in der Anzahl der Meßstellen und der Eich-

proben überbestimmtes Mehrkomponentensystem gilt:

$$\underline{\underline{E}}(n,1) = \underline{\underline{\varepsilon}}(n,m)\cdot\underline{\underline{C}}'(m,1)\cdot\underline{\underline{d}}(1,1) \; . \qquad (5.3)$$

Dabei bedeuten

$\underline{\underline{E}}$ die Meßwertmatrix,

$\underline{\underline{\varepsilon}}$ die Extinktionskoeffizientenmatrix,

$\underline{\underline{C}}'$ die Konzentrationsmatrix,

$\underline{\underline{d}}$ die Diagonalmatrix mit der Schichtdicke für jede Probe als Hauptdiagonalelement,

n die Anzahl der Meßpunkte pro Spektrum,

l die Anzahl der Proben und

m die Anzahl der Komponenten.

Gleichung 5.3 kann vereinfacht werden, indem das Produkt $\underline{\underline{C}}'\cdot\underline{\underline{d}}$ gleich $\underline{\underline{C}}$ gesetzt wird. $\underline{\underline{C}}$ ist dabei die Konzentration der Probe pro Flächeneinheit. Es ergibt sich also für Gleichung 5.3:

$$\underline{\underline{E}}(n,1) = \underline{\underline{\varepsilon}}(n,m)\cdot\underline{\underline{C}}(m,1) \qquad (5.4)$$

Hat man ein überbestimmtes System vorliegen, d.h. gilt $n \geq m$ und bzw. oder $l \geq m$, so ergibt sich für den Rang der Matrix $\underline{\underline{E}}$ nach (67)

$$\text{Rang}(\underline{\underline{E}}) \leq \min(n,l). \qquad (5.5)$$

Da der Rang eines Produktes zweier Matrizen nicht größer als der Rang der einzelnen Faktoren sein kann, gilt

$$\text{Rang}(\underline{\underline{F}}) \leq \text{Rang}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \text{ und} \tag{5.6}$$

$$\text{Rang}(\underline{\underline{F}}) \leq \text{Rang}(\underline{\underline{C}}) \tag{5.7}$$

Sind Spalten von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ bzw. Zeilen $\underline{\underline{C}}$ linear voneinander abhängig, ergibt sich für den Rang von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ bzw. $\underline{\underline{C}}$

$$\text{Rang}(\underline{\underline{\varepsilon}}) < m \tag{5.8}$$

$$\text{Rang}(\underline{\underline{C}}) < m \tag{5.9}$$

Sind dagegen alle Spalten bzw. Zeilen von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ bzw. $\underline{\underline{C}}$ linear unabhängig, ergibt sich

$$\text{Rang}(\underline{\underline{\varepsilon}}) = m \text{ und} \tag{5.10}$$

$$\text{Rang}(\underline{\underline{C}}) = m. \tag{5.11}$$

Nach Gleichung 5.6 und 5.7 gilt für diesen Fall

$$\text{Rang}(\underline{\underline{F}}) = \text{Rang}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \text{ und} \tag{5.12}$$

$$\text{Rang}(\underline{\underline{F}}) = \text{Rang}(\underline{\underline{C}}). \tag{5.13}$$

In einem Gleichungssystem der Ordnung k

$$\underline{\underline{A}}(k,k)\cdot\underline{X}(k) = \underline{H}(k)$$

gibt der Rang r der Koeffizientenmatrix $\underline{\underline{A}}$ die Anzahl der eindeutig bestimmten Variablen an, sofern man für k-r Variable beliebige Werte angenommen hat.

In dem vorliegenden mehrdimensionalen Fall (vgl. Gleichung 5.4) gibt der Rang von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ die Anzahl der in der Matrix enthaltenen Komponenten mit verschiedenen Spektren, der Rang von $\underline{\underline{C}}$ die Anzahl der in der Matrix enthaltenen Komponenten an. Für den Fall, daß sich die einzelnen Spektren untereinander unterscheiden und daß Proben verschiedener Zusammensetzungen vermessen wurden, gilt also

$$\text{Rang}(\underline{\underline{E}}) = m. \qquad (5.14)$$

Damit kann aus der Kenntnis des Ranges von $\underline{\underline{E}}$ die Anzahl der in dem System enthaltenen Komponenten angegeben werden.

Da für die Faktorenanalyse die Berechnung der Eigenvektoren* von $\underline{\underline{E}}$ notwendig ist, kann die Berechnung

---

*Zur Definition von Eigenwerten und -vektoren vgl. Abschnitt 5.2.1.

des Ranges am einfachsten über die Bestimmung der Eigenwerte $\lambda_i$ erfolgen. Für eine Matrix vom Range r ergeben sich r von null verschiedene Eigenwerte. Zur Berechnung der Eigenwerte und -vektoren ist es erforderlich, daß quadratische Matrizen vorliegen. Dies wird bei überbestimmten Systemen durch Rechts- oder Linksmultiplikation von Gleichung 5.4 mit der transponierten Matrix $\underline{\underline{E}}^T$ erreicht. Wie leicht gezeigt werden kann (67), liefern die Matrizen $\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$ und $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$ dieselben, von null verschiedenen Eigenwerte. Daher löst man das Eigenwertproblem zweckmäßigerweise mit der Produktmatrix, die die kleineren Dimensionen besitzt.

Aufgrund von

1. Rechenungenauigkeiten (abhängig von der benutzten Rechenanlage),
2. statistischen Fehlern (Rauschen der Meßwerte) und
3. systematischen Fehlern

ergeben sich jedoch mehr von null verschiedene Eigenwerte, als dem Rang der Matrix $\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$ bzw. $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$ entsprechen; daher ist es erforderlich, statistische Tests zu entwickeln, um die Abweichungen der Eigenwerte von null auf ihre Signifikanz zu prüfen.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren (22,30,32) sind nicht allgemein verwendbar, da sie zum Teil nur für bestimmte Verteilungen der Variablen und nur unter der Voraussetzung gleichen Gewichtes und

gleichen Fehlers für alle Meßwerte gelten. Für einige Verfahren muß man den Meßfehler kennen.
Als brauchbar hat sich die von Malinowski (32) vorgeschlagene Funktion IND(m)

$$IND(m)=\frac{\left(\frac{\Sigma\lambda_j}{n\cdot(l-m)}\right)^{1/2}}{(l-m)^2}\quad,\ \text{mit } j=m+1,m+2,\ldots,l \qquad (5.15)$$

deren Mimimum die Anzahl m der vorhandenen Komponenten angibt, erwiesen.
Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Anzahl der Komponenten in einem Mehrkomponentensystem wird ausführlich in Abschnitt 6.2.1 für ein Dreikomponentensystem diskutiert. Es beruht auf der Eigenschaft der Eigenwerte, daß nur die signifikant von null verschiedenen in ihrer Größe vom Rauschen der Meßwertmatrix unabhängig sind, während die übrigen mit zunehmendem Rauschen größer werden. Trägt man einige mit Sicherheit nur zufällig von null verschiedene Eigenwerte, also z.B. die kleinsten, in Abhängigkeit eines zusätzlichen Rauschens auf, läßt sich das Grundrauschen der Meßwertmatrix $\underline{E}$ abschätzen. Aus der Abhängigkeit der übrigen Eigenwerte vom gesamten Rauschen, d.h. vom Grundrauschen + zusätzlichem Rauschen, können die entsprechenden Eigenwerte für ein Gesamtrauschen von 0% ermittelt werden. Aus der unter-

schiedlichen Verkleinerung der Eigenwerte für ein Rauschen von 0% können Rückschlüsse auf ihre Signifikanz gezogen werden.

## 5.2 Die Berechnung der Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten aus einer Meßwertmatrix

### 5.2.1 Die Faktorenanalyse

Die Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ setzt sich nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz (vgl. Gleichung 5.2) aus den Matrizen $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$ zusammen. Gesucht ist nun ein mathematisches Verfahren, das es ermöglicht, eine Matrix als Produkt zweier anderer Matrizen so darzustellen, daß alle Elemente dieser Matrizen positive bzw. nur kleine negative Werte annehmen. Mit Hilfe der Faktorenanalyse (18,33) kann die Matrix $\underline{\underline{E}}$ in die Matrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}^T$ zerlegt werden:

$$\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{V}}^T \qquad (5.16)$$

Dabei ist $\underline{\underline{U}}$ die Matrix der Eigenvektoren ${}^i\underline{u}$ der Ma-

trix $\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$:

$$\underline{\underline{U}} = \left\{ {}^1\underline{u}, {}^2\underline{u}, \ldots, {}^r\underline{u} \right\} \text{ und} \tag{5.17}$$

$\underline{\underline{V}}^T$ die Matrix der Eigenvektoren ${}^i\underline{v}^T$ der Matrix $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$:

$$\underline{\underline{V}}^T = \left\{ {}^1\underline{v}^T, {}^2\underline{v}^T, \ldots, {}^r\underline{v}^T \right\} \tag{5.18}$$

In den Gleichungen 5.16 und 5.17 ist r der Rang der Matrizen $\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$ bzw. $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$.
Für die Eigenvektoren ${}^i\underline{u}$ und ${}^i\underline{v}$ gelten folgende Definitionen:

$$\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}} \cdot {}^i\underline{v} = \lambda_i \cdot {}^i\underline{v} \text{ und} \tag{5.19}$$

$$\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T \cdot {}^i\underline{u} = \lambda_i \cdot {}^i\underline{u} \tag{5.20}$$

${}^i\underline{v}$ und ${}^i\underline{u}$ sind die zum Eigenwert $\lambda_i$ gehörenden Eigenvektoren. Die Eigenwerte der Matrix $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$ sind durch Gleichung 5.20 definiert.

$$\det(\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}} - \lambda \underline{\underline{I}}) = 0 \tag{5.21}$$

$\underline{\underline{I}}$ in Gleichung 5.21 bedeutet die Einheitsmatrix.
Die Gleichung 5.16 stellt die beste Anpassung der Matrix $\underline{\underline{E}}$ im Sinne der kleinsten Abweichungsquadrate dar, wenn man annimmt, $\underline{\underline{E}}$ sei vom Range r.

Vergleicht man Gleichung 5.16 mit Gleichung 5.4, so erkennt man, daß die Matrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{V}}^T$ und $\underline{\underline{C}}$ einander entsprechen. In den Vektoren ${}^i\underline{u}$ und ${}^i\underline{v}$ sind alle über $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$ vorhandenen Informationen enthalten; sie stellen jedoch Linearkombinationen der Spalten bzw. Zeilen von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ bzw. $\underline{\underline{C}}$ dar.

Es gilt nach Gleichung 5.4 und 5.16

$$\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \underline{\underline{C}}$$

$$\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{V}}^T .$$

Daraus folgt also

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{P}} \qquad (5.22)$$

$$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{P}}^{-1} \cdot \underline{\underline{V}}^T \qquad (5.23)$$

Die Transformation von $\underline{\underline{U}}$ in $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und von $\underline{\underline{V}}$ in $\underline{\underline{C}}$ kann durch die Rotationsmatrix $\underline{\underline{P}}$ erfolgen.

### 5.2.2 Die Berechnung einer geschätzten Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$

Ist neben der Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ die wahre Rotationsmatrix $\underline{\underline{P}}$ bzw. deren Näherung $\underline{\underline{R}}$ bekannt, könnten daraus die Matrizen $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$ geschlossen bestimmt werden. Wenn nur $\underline{\underline{E}}$ bekannt ist, würde der Versuch, $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$ zu berechnen, auf das Lösen eines unterbestimmten Gleichungssystems hinauslaufen. Daher ist es erforderlich, weitere Informationen über die Extinktionskoeffizienten und die Konzentrationen heranzuziehen.

Da negative Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen nicht sinnvoll sind, d.h. da gelten muß

$$\varepsilon_{ij} \geq 0 \text{ und}$$

$$C_{jk} \geq 0$$

ergibt sich

$$\sum U_{ij} \cdot R_{jk} \geq 0 \quad \text{(für alle Meßstellen i) und} \quad (5.24)$$

$$\sum V_{ij} \cdot R'_{jk} \geq 0 \quad \text{(für alle Proben i)} \quad (5.25)$$

mit j,k = 1,2,...,m; wobei m die Anzahl der in dem System enthaltenen Komponenten ist.

Nach Gleichung 5.22 und 5.23 gilt für $\underline{\underline{R}}'$

$$\underline{\underline{R}}' = (\underline{\underline{R}}^T)^{-1} \tag{5.26}$$

Da aufgrund des Rauschens aus den Meßwerten sich auch kleine negative Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen ergeben können, werden die Gleichungen 5.24 und 5.25 zu

$$\sum U_{ij} \cdot R_{jk} \geq -t \tag{5.27}$$

$$\sum V_{ij} \cdot R'_{jk} \geq -t' \tag{5.28}$$

modifiziert. Die Werte t bzw. t' entsprechen den Werten für die Größe des Rauschens in den Extinktionskoeffizienten bzw. Konzentrationen.
Zur Vereinfachung wird zunächst eine Matrix $\underline{\underline{R}}^*$ berechnet. Sie unterscheidet sich von der Matrix $\underline{\underline{R}}$ durch einen konstanten Faktor in jeder Spalte, so daß die Hauptdiagonalelemente $R^*_{ii}$ gleich eins werden.
Man erhält also durch Multiplikation von $\underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{R}}^*$ und $\underline{\underline{V}} \cdot (\underline{\underline{R}}^{*T})^{-1}$ die Matrizen $\underline{\underline{U}}'$ bzw. $\underline{\underline{V}}'$.

$$\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{R}}^* \tag{5.29}$$

$$\underline{\underline{V}}' = \underline{\underline{V}} \cdot (\underline{\underline{R}}^{*T})^{-1} \tag{5.30}$$

Die Matrizen $\underline{\underline{U}}'$ und $\underline{\underline{V}}'$ unterscheiden sich durch einen Normierungsfaktor für jede Spalte von den Matrizen $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$. Hat man weitere Informationen über $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$, kennt man z.B. die Gesamtkonzentration für jede Probe oder interessiert man sich nur für die Konzentrationsverhältnisse, so daß man die Gesamtkonzentration für jede Probe auf 1 oder 100% setzen kann, können diese Normierungsfaktoren berechnet werden.
Nach Gleichung 5.30 gilt

$$\underline{\underline{V}}' = \underline{\underline{V}} \cdot \underline{\underline{R}}^{*\prime} \quad ; \quad \text{mit } \underline{\underline{R}}^{*\prime} = (\underline{\underline{R}}^{*T})^{-1},$$

ferner gilt unter Berücksichtigung der Gesamtkonzentration $c_{gi}$ für jede Probe

$$\underline{\underline{V}}' \cdot \underline{\underline{s}} = \underline{\underline{c}}_g . \qquad (5.31)$$

Daraus ergibt sich für $\underline{\underline{R}}'$

$$\underline{\underline{R}}' = \underline{\underline{R}}^{*\prime} \cdot \underline{\underline{S}} \qquad (5.32)$$

$\underline{\underline{S}}$ ist dabei eine Diagonalmatrix mit $s_1, s_2, \ldots, s_m$ als Hauptdiagonalelemente:

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & s_2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ 0 & \cdots & & s_m \end{pmatrix}$$

Für $\underline{\underline{R}}$ erhält man

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{R}}^{*} \cdot \underline{\underline{S}}^{-1} \quad . \tag{5.33}$$

5.2.2.1 Die Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ für Zweikomponentensysteme (25)

Unter Berücksichtigung der Bedingungen 5.27 und 5.28 kann eine Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ berechnet werden. Wie später noch gezeigt wird, sind diese Bedingungen für eine zufriedenstellende Näherung für die Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen nicht hinreichend. Erst die unter Zuhilfenahme weiterer Information über $\underline{\underline{\varepsilon}}$ erhaltene Rotationsmatrix liefert eine genügend gute Näherung der wahren Rotationsmatrix $\underline{\underline{P}}$ und wird mit $\underline{\underline{R}}$ bezeichnet.

Nach Gleichung 5.27 und 5.28 ergeben sich folgende Ungleichungen:

$$ {}^1u_i + {}^2u_i \cdot Q_{21} \geq -t \qquad (5.34) $$

$$ {}^1u_i \cdot Q_{12} + {}^2u_i \geq -t \qquad (5.35) $$

$$ \frac{{}^1v_j - {}^2v_j \cdot Q_{12}}{|Q|} \geq -t' \qquad (5.36) $$

$$ \frac{{}^2v_j - {}^1v_j \cdot Q_{21}}{|Q|} \geq -t' \qquad (5.37) $$

wenn die Hauptdiagonalelemente $Q_{11}$ und $Q_{12}$ gleich eins gesetzt werden. $|Q|$ ist die Determinante der Matrix $\underline{Q}$.

Daraus ergeben sich durch Auflösen nach $Q_{21}$ bzw. $Q_{12}$ die Ungleichungen 5.38 bis 5.40 und 5.42 bis 5.44.

Aus Gleichung 5.34 folgt:

$$ Q_{21} \geq -\frac{t + {}^1u_i}{{}^2u_i} \quad \text{für } {}^2u_i > 0 \quad \text{bzw.} \qquad (5.38) $$

$$ Q_{21} \leq -\frac{t + {}^1u_i}{{}^2u_i} \quad \text{für } {}^2u_i < 0 \qquad (5.39) $$

aus Gleichung 5.36

$$ Q_{21} \leq \frac{t' \cdot |Q| + {}^2v_j}{{}^1v_j} \qquad (5.40) $$

Die Eigenvektormatrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}$ wurden generell mit einer Rotationsmatrix multipliziert, so daß jeweils die ersten Spalten ($^1\underline{u}$ und $^1\underline{v}$) nur positive Elemente enthalten. Alle übrigen Spalten enthalten sowohl positive als auch negative Werte. Bei dieser Rotation wurden die Eigenvektoren gleichsinnig im Raum gedreht; ihre Orthonormalität wurde nicht aufgehoben.

Es ergeben sich bei der Umformung der Gleichungen 5.34 und 5.36 wegen $^2u_i$, $^2v_j \gtrless 0$ zwei Gleichungen, aber nur eine Gleichung bei 5.35 und 5.37, da $^1u_i$, $^1v_j \geq 0$ ist.
Schätzt man mit t = 0 die Größe von $Q_{21}$ ab, erhält man

a) aus Ungleichung 5.38

$$MAX(Q_{21}) \geq -x$$

b) aus Ungleichung 5.39

$$MIN(Q_{21}) \leq x$$

c) aus Ungleichung 5.40

$$MIN(Q_{21}) \leq -x$$

x ist dabei eine positive Zahl. Da das aus Gleichung

5.39 erhaltene $Q_{21}$ immer größer als das aus 5.40 ist, ergeben sich als Schranken für $Q_{21}$ die Ungleichungen 5.38 und 5.40. Man erhält also

$$\underset{{}^1v_j>0}{\text{MIN}} \left( \frac{t' \cdot |Q| + {}^2v_j}{{}^1v_j} \right) \geq Q_{21} \geq \underset{{}^2u_i>0}{\text{MAX}} -\left( \frac{t + {}^1u_i}{{}^2u_i} \right) \quad (5.41)$$

Ungleichung 5.35 kann zu 5.42 umgeformt werden

$$Q_{12} \geq - \frac{t + {}^2u_i}{{}^1u_i} \quad (5.42)$$

Aus Ungleichung 5.36 folgt für $Q_{12}$

$$Q_{12} \geq - \frac{t' \cdot |Q| + {}^1v_j}{{}^2v_j} \quad \text{für } {}^2v_j > 0 \text{ bzw.} \quad (5.43)$$

$$Q_{12} \leq - \frac{t' \cdot |Q| + {}^1v_j}{{}^2v_j} \quad \text{für } {}^2v_j < 0 \quad (5.44)$$

Eine Abschätzung von $Q_{12}$ mit $t' = 0$ liefert:

a) aus Ungleichung 5.42

$$\text{MAX}(Q_{12}) \geq x$$

b) aus Ungleichung 5.43

$$\text{MAX}(Q_{12}) \geq -x$$

c) aus Ungleichung 5.44

$$MIN(Q_{12}) \geq x$$

x ist dabei eine positive Zahl.

Da das aus 5.43 ermittelte $Q_{12}$ immer kleiner als das aus 5.42 ist, geben die Ungleichungen 5.42 und 5.44 die Grenzen für den Wertebereich von $Q_{12}$ an:

$$\underset{^2v_j>0}{MIN}\left(\frac{t'\cdot|Q| + {}^1v_j}{{}^2v_j}\right) \geq Q_{12} \geq \underset{^1u_i>0}{MAX}\left(-\frac{t + {}^2u_i}{{}^1u_i}\right) \quad (5.45)$$

Wie die Abschätzungen von $Q_{21}$ und $Q_{12}$ zeigen, nimmt $Q_{21}$ nur negative und $Q_{12}$ nur positive Werte an, sofern t bzw. t' = 0 sind.

5.2.2.2 Die Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ für Dreikomponentensysteme

Unter Zugrundelegung der Gleichungen 5.27 und 5.28

$$\sum u_{ij} \cdot Q'_{jk} \geq -t \quad \text{(für alle i)} \tag{5.46}$$

$$\sum v_{ij} \cdot Q'^{*}_{jk} \geq -t' \quad \text{(für alle i)} \tag{5.47}$$

mit j,k=1,2,3,
ergibt sich in Analogie zu 5.34 und 5.35

$$^{1}u_i + {}^{2}u_i \cdot Q'_{21} + {}^{3}u_i \cdot Q'_{31} \geq -t \tag{5.48}$$

$$^{1}u_i \cdot Q'_{12} + {}^{2}u_i + {}^{3}u_i \cdot Q'_{32} \geq -t \tag{5.49}$$

$$^{1}u_i \cdot Q'_{13} + {}^{2}u_i \cdot Q'_{23} + {}^{3}u_i \geq -t \tag{5.50}$$

Die Hauptdiagonalelemente $Q'_{ii}$ wurden dabei gleich eins gesetzt.

Im Gegensatz zur Berechnung von $\underline{\underline{Q}}$ für Zweikomponentensysteme (vgl. Abschnitt 5.2.2.1) werden hier die Matrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}$ unabhängig voneinander so gedreht, daß die Bedingungen 5.46 und 5.47 gelten. Dabei ergeben sich also zwei voneinander unabhängige Rotationsmatrizen, $\underline{\underline{Q}}'$ für die Rotation von $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{Q}}'^{*}$ für die Rotation von $\underline{\underline{V}}$.

Nur im Idealfall - bei richtiger Berechnung von $\underline{\underline{Q}}'$ und

$\underline{Q}'^*$ - gilt

$$\underline{Q}'^* = (\underline{Q}'^T)^{-1} \quad , \tag{5.51}$$

sofern man die nach dem Transponieren und Invertieren erhaltene Matrix so normiert, daß die Hauptdiagonalelemente gleich eins werden.

Aus den Ungleichungen 5.48 bis 5.50 ergeben sich unter Berücksichtigung, daß die Elemente von $^1\underline{u}$ nur positiv, die von $^2\underline{u}$ und $^3\underline{u}$ sowohl positiv als auch negativ sein können, die folgenden Ungleichungen:

$$\max_{^3u_i<0} \left( - \frac{t + {}^1u_i + {}^2u_i \cdot Q'_{21}}{{}^3u_i} \right) \geq Q'_{31}$$

$$\geq \min_{^3u_i>0} \left( - \frac{t + {}^1u_i + {}^2u_i \cdot Q'_{21}}{{}^3u_i} \right) \tag{5.52}$$

$$\max_{^3u_i<0} \left( - \frac{t + {}^1u_i \cdot Q'_{12} + {}^2u_i}{{}^3u_i} \right) \geq Q'_{32}$$

$$\geq \min_{^3u_i>0} \left( - \frac{t + {}^1u_i \cdot Q'_{12} + {}^2u_i}{{}^3u_i} \right) \tag{5.53}$$

$$\underset{{}^{2}u_i<0}{\text{MAX}} \left( - \frac{t + {}^{1}u_i \cdot Q'_{13} + {}^{3}u_i}{{}^{2}u_i} \right) \geq Q'_{23}$$

$$\geq \underset{{}^{2}u_i>0}{\text{MIN}} \left( - \frac{t + {}^{1}u_i \cdot Q'_{13} + {}^{2}u_i}{{}^{2}u_i} \right) \qquad (5.54)$$

Für vorgegebenes t, $Q'_{12}$, $Q'_{21}$ und $Q'_{13}$ können nun Lösungsbereiche für die Elemente $Q'_{31}$, $Q'_{32}$ und $Q'_{23}$, die die Ungleichungen 5.52 bis 5.54 erfüllen müssen, angegeben werden. Sie sind um so schärfer bestimmt, je kleiner $Q'_{21}$, $Q'_{12}$ und $Q'_{13}$ sind. Brauchbare Werte für $Q'_{31}$, $Q'_{32}$ und $Q'_{23}$ ergeben sich, wenn man die kleinstmöglichen $Q'_{31}$-, $Q'_{32}$- und $Q'_{23}$-Werte und für t null wählt.

Nach Gleichung 5.47 gelten die Beziehungen 5.48 bis 5.50 analog auch für die Matrix $\underline{\underline{V}}$. Daraus ergeben sich in Analogie zu 5.52 bis 5.54 Schranken für die Elemente der Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}'^{*}$. Man erhält also zwei Rotationsmatrizen, $\underline{\underline{Q}}'$ für die Matrix $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{Q}}'^{*}$ für $\underline{\underline{V}}$:

$$\underline{\underline{Q}}' = \begin{pmatrix} 1,0 & Q'_{12,min} & Q'_{13,min} \\ Q'_{21,min} & 1,0 & Q'_{23,min} \\ Q'_{31,min} & Q'_{32,min} & 1,0 \end{pmatrix} \qquad (5.55)$$

$$\underline{Q}'^{*} = \begin{pmatrix} 1,0 & Q'^{*}_{12,min} & Q'^{*}_{13,min} \\ Q'^{*}_{21,min} & 1,0 & Q'^{*}_{23,min} \\ Q'^{*}_{31,min} & Q'^{*}_{32,min} & 1,0 \end{pmatrix} \quad (5.56)$$

Transponiert und invertiert man die Matrix $\underline{Q}'^{*}$ und normiert man die erhaltene Matrix so, daß die Hauptdiagonalelemente gleich eins werden (vgl. Gleichung 5.51), sollte bei richtiger Lösung von $\underline{Q}'^{*}$ die Matrix $\underline{Q}'$ erhalten werden. I.a. erhält man jedoch eine davon verschiedene Matrix $\underline{Q}''$. Da die einzelnen Spaltenvektoren von $\underline{Q}'$ bzw. $\underline{Q}'^{*}$ unabhängig voneinander sind, kann aus den Matrizen $\underline{Q}'$ und $\underline{Q}''$ derjenige Spaltenvektor ausgewählt werden, dessen erstes Element außerhalb der Hauptdiagonalen größer ist als das entsprechende des Spaltenvektors der anderen Matrix und zu einer Matrix $\underline{Q}$ zusammengesetzt werden. Es gilt also z.B. für den ersten Spaltenvektor von $\underline{Q}$:

$$Q_{11} = 1,0$$

$$Q_{21} = MAX(Q'_{21}, Q''_{21})$$

$$Q_{31} = \begin{cases} Q'_{31} \text{ für } Q_{21} = Q'_{21} \\ Q''_{31} \text{ für } Q_{21} = Q''_{21} \end{cases}$$

Die Auswahl der Elemente der beiden anderen Vektoren von $\underline{Q}$ erfolgt analog.

### 5.2.2.3. Die Anwendung der Bandenkonturanalyse im Rahmen der Faktorenanalyse

Die Multiplikation der Eigenvektormatrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}$ mit den Rotationsmatrizen $\underline{\underline{Q}}$ bzw. $(\underline{\underline{Q}}^T)^{-1}$ führt zu einer Rotation der einzelnen Vektoren, die jedoch nicht die tatsächlichen Extinktionskoeffizienten bzw. Konzentrationen ergeben muß, d.h. jeder Vektor ${}^i\underline{u}$ bzw. ${}^1\underline{v}$ stellt immer noch eine Linearkombination aller Spalten von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ bzw. aller Zeilen von $\underline{\underline{C}}$ dar. Im Vergleich zu den ursprünglichen Eigenvektoren treten bei den Matrizen

$$\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}} \quad \text{und} \tag{5.57}$$

$$\underline{\underline{V}}' = \underline{\underline{V}} \cdot (\underline{\underline{Q}}^T)^{-1} \tag{5.58}$$

die Spektren- bzw. die Konzentrationsvektoren der Komponenten deutlicher hervor; die Rotation der Eigenvektoren ist jedoch nicht vollständig.
Die Abweichungen der berechneten Matrizen $\underline{\underline{U}}'$ und $\underline{\underline{V}}'$ von den wahren Werten von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und $\underline{\underline{C}}$ erkennt man daran, daß die maximalen bzw. minimalen Konzentrationen für jede Komponente ungefähr gleich 1,0 bzw. 0,0 sind, sofern man die Gesamtkonzentration für jede Probe auf 1,0 festgelegt hat und daß im Spektrum jeder Komponente noch Reste der Spektren aller anderen Komponenten

sind, d.h. die Spaltenvektoren $^{i}\underline{u}$ sind immer noch Linearkombinationen der Spalten der Extinktionskoeffizientenmatrix. In Abbildung 5.1 ist dies schematisch dargestellt. Die Abbildungen 5.1a und 5.1b enthalten die Spektren der Reinkomponenten bei einer Schichtdicke d. Beide Spektren enthalten nur je eine Bande bei 727 $cm^{-1}$ bzw. 732 $cm^{-1}$. Das Ergebnis der Iteration ist in den Abbildungen 5.1c und 5.1d dargestellt (um vergleichbare Größenordnungen der Spektren in den verschiedenen Abbildungen zu erhalten, wurden bei den iterativ berechneten Spektren die Gesamtkonzentrationen der Proben berücksichtigt). Es zeigt sich, daß in beiden Spektren beide Banden vorkommen; die Größenordnungen der beiden Banden sind jedoch in den verschiedenen Spektren sehr unterschiedlich. In beiden Spektren ist die Bande, die tatsächlich in das betreffende Spektrum gehört, deutlich größer als die Bande aus dem jeweils anderen Spektrum.
Geht man davon aus, daß die Spektren der verschiedenen Komponenten keine Banden an der gleichen Stelle im Spektrum enthalten, können die jeweils kleineren Banden aus den betreffenden Spektren eliminiert werden. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, liefert die Bandenkonturanalyse insbesondere für die Lage des Bandenmaximums und die Bandenfläche sehr genaue Ergebnisse. Mit Hilfe der Bandenkonturanalyse kann also durch Berechnung der Bandenlage und -fläche entschieden werden, welche Ban-

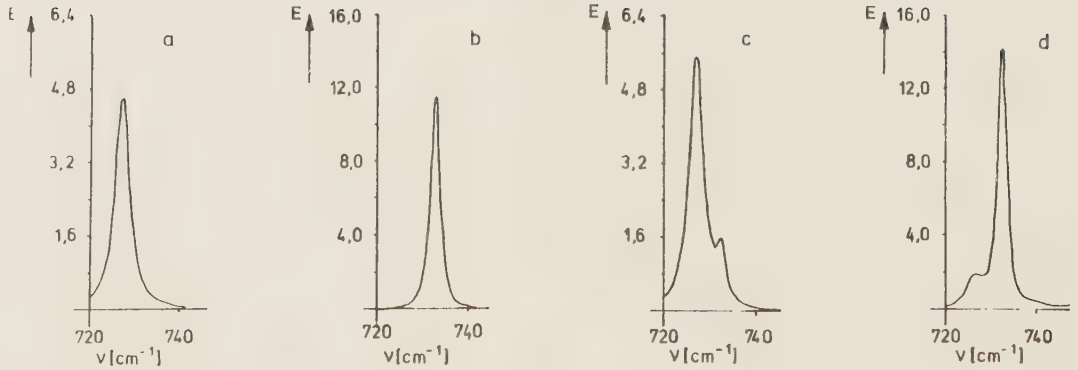


Abbildung 5.1: Wirkungsweise des in Kapitel 5.2.2.2 beschriebenen Iterationsverfahrens für Zweikomponentensysteme

a und b Spektren der Reinkomponenten

c und d iterativ berechnete Spektren

den in das betreffende Spektrum gehören und welche als Störungen durch andere Komponenten aufzufassen sind. Diese Störungen entstehen durch unvollständige Rotation von $\underline{\underline{U}}$.

Die Anwendung der Bandenkonturanalyse erfolgt in folgender Weise:

1. Die Spaltenvektoren von $\underline{\underline{U}}'$ (vgl. 5.29) werden einer Bandenkonturanalyse unterworfen. Von den erhaltenen Parametern interessieren insbesondere die Bandenlage und -fläche.
2. Es ist eine Bandenzuordnung zu treffen.
   Kommen in mehreren Spaltenvektoren von $\underline{\underline{U}}'$ Banden mit der Lage an der gleichen Stelle im Spektrum vor, wird nur die größte von ihnen der Komponente zugeordnet, in deren Spaltenvektor sie erscheint. Die Banden in den anderen Spaltenvektoren werden eliminiert.
3. Aus den Bandenparametern der den Spektren der Komponenten zugeordneten Banden ist eine korrigierte Matrix $\underline{\underline{U}}''$ zu berechnen.
4. Zweckmäßigerweise wird $\underline{\underline{U}}''$ nicht für den gesamten betrachteten Spektralbereich berechnet, sondern nur für bestimmte Teilbereiche davon. Besonders geeignet sind hierfür die Bereiche um die jeweiligen Bandenmaxima, da hier der Fehler der Bandenkonturanalyse, der infolge von Bandenüberlagerungen entsteht, relativ klein ist.

Aus $\underline{\underline{U}}''$ ergibt sich die in der Anzahl der Zeilen reduzierte Matrix $\underline{\underline{U}}''_R$. Wählt man aus der Matrix $\underline{\underline{U}}$ die entsprechenden Elemente aus, ergibt sich $\underline{\underline{U}}_R$.
Für $\underline{\underline{U}}''_R$ gilt:

$$\underline{\underline{U}}''_R = \underline{\underline{U}}_R \cdot \underline{\underline{R}}^* \tag{5.59}$$

Daraus ergibt sich durch Multiplikation mit der Linksinversen

$$\underline{\underline{R}}^* = \underline{\underline{U}}_R^T \cdot (\underline{\underline{U}}_R^T \cdot \underline{\underline{U}}_R)^{-1} \cdot \underline{\underline{U}}''_R \tag{5.60}$$

5. Da $\underline{\underline{R}}^*$ aus $\underline{\underline{U}}'$, d.h. aus der normierten Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$ berechnet wird, müssen zur Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ noch die Gesamtkonzentrationen $\underline{c}_g$ der Proben berücksichtigt werden.
Nach Gleichung 5.31 und 5.33 ergibt sich für $\underline{\underline{R}}$

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{R}}^* \cdot \underline{\underline{S}}^{-1} \tag{5.61}$$

$\underline{\underline{S}}$ ist dabei eine Diagonalmatrix, die als Hauptdiagonalelemente Faktoren enthält, so daß die Normierung von $\underline{\underline{Q}}$ aufgehoben wird.

# 6 Anwendung der Faktorenanalyse

Die in Kapitel 5 beschriebenen theoretischen Grundlagen der Faktorenanalyse und der iterativen Berechnung einer Rotationsmatrix für die Eigenvektoren einer Meßwertmatrix, sollen in diesem Abschnitt auf synthetische und gemessene Mehrkomponentensysteme angewendet werden.
Der recht komplizierte Lösungsweg zur Berechnung der Extinktionskoeffizientenmatrix $\underline{\underline{\varepsilon}}$ und der Konzentrationsmatrix $\underline{\underline{C}}$, ausgehend von einer Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$, ist in Abbildung 6.1 in Form eines Flußdiagramms dargestellt. Die erforderlichen Rechenprogramme sind im Anhang beschrieben und dokumentiert.

Verschiedene Aspekte des Verfahrens, wie z.B. die Abhängigkeit der Qualität der Ergebnisse vom Rauschen in der Meßwertmatrix und die Probleme einer richtigen Bandenzuordnung wurden - obwohl sie natürlich auch für Zweikomponentensysteme wichtig sind - exemplarisch für den interessanteren Fall eines Dreikomponentensystems untersucht.

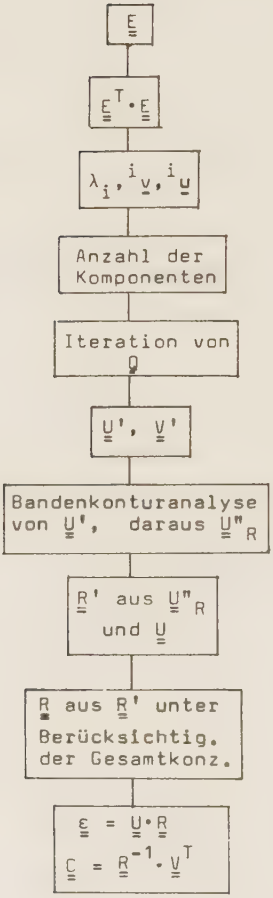


Abb.6.1: Flußdiagramm zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen aus der Meßwertmatrix

## 6.1 Anwendung der Faktorenanalyse auf ein gemessenes Zweikomponentensystem (System I)

Die Wirksamkeit des in Abschnitt 5.2.2.1 beschriebenen, von Warner et al. (25) entwickelten Iterationsverfahrens wurde bei Anwendung auf verschiedene Probleme der Fluoreszenzspektroskopie (vgl. Moses (26)) nachgewiesen. Gleichzeitig wird jedoch in der Literatur (24) darauf hingewiesen, daß die Lösungsbereiche, für die die Bedingungen 5.34 bis 5.37 gelten, sehr groß sein können. Im folgenden soll versucht werden, durch Berücksichtigung weiterer Informationen über das betrachtete Mehrkomponentensystem diese Lösungsbereiche soweit einzuengen, daß das Verfahren für die Berechnung der Konzentrationen und der Extinktionskoeffizienten auch für quantitative Zwecke brauchbare Ergebnisse liefert.

### 6.1.1 Beschreibung des verwendeten Zweikomponentensystems

Als Modell dieser Auswertung wurde ein Toluol/Phenanthren-System aus 9 Proben und 350 Meßstellen im Spek-

tralbereich von 819,7 $cm^{-1}$ bis 680,1 $cm^{-1}$ verwendet*. Da alle Proben bei gleicher Schichtdicke d vermessen wurden (d=0,00962 cm), wurde diese nicht in die folgende Rechnung einbezogen. Als Ergebnis erhält man also nicht die Extinktionskoeffizienten der Substanzen, sondern deren Spektren bei der Schichtdicke d.

Aus den durch Einwaage ermittelten Konzentrationen und den Meßwerten wurden durch Fehlerminimalisierung nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate (vgl. hierzu Junker (49)) die "wahren" Konzentrationen und Spektren der Komponenten berechnet. Sie sind in Tabelle 6.1 bzw. in Abbildung 6.2 dargestellt.

### 6.1.2 Berechnung der Anzahl der Komponenten

Der erste Schritt bei der Faktorenanalyse ist die Berechnung der Eigenwerte.
Für das vorliegende Mehrkomponentensystem wurden 9 Proben (l=9) an 350 Meßpunkten (n=350) vermessen, d.h. $n > l$, daher ist die Berechnung der Eigenwerte für die Produktmatrix ($\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$) mit den Dimensionen (9,9) durchzuführen. Die Produktbildung $\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$ würde dagegen zu

---

*Ich danke Herrn Dr.P.Zinn für das Überlassen der Meßwerte.

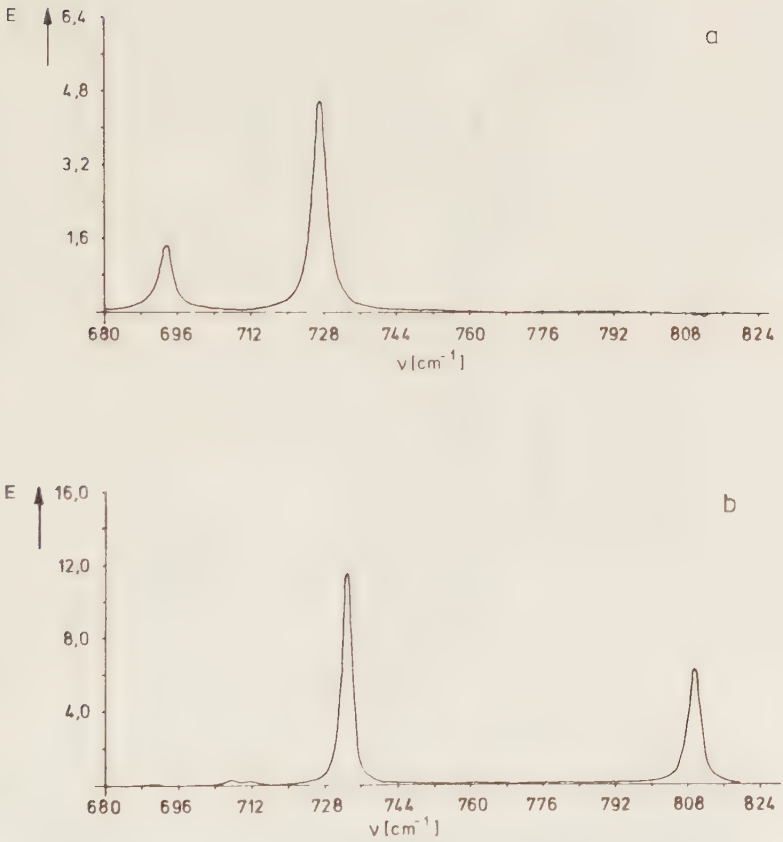


Abbildung 6.2: Spektren der Reinkomponenten von System I

a) erste Komponente (Toluol)

b) zweite Komponente (Phenanthren)

| Nr. der Probe | Komponente | |
|---|---|---|
| | 1 | 2 |
| | c[mol/l] | c[mol/l] |
| 1 | 0,1502 | 0,0798 |
| 2 | 0,0816 | 0,0762 |
| 3 | 0,1489 | 0,0446 |
| 4 | 0,0848 | 0,0446 |
| 5 | 0,1438 | 0,0115 |
| 6 | 0,0196 | 0,0445 |
| 7 | 0,0208 | 0,0785 |
| 8 | 0,0850 | 0,0139 |
| 9 | 0,0208 | 0,0100 |

Tabelle 6.1: Konzentrationen des Toluol/ Phenanthren-Systems (System I)
1: Toluol
2: Phenanthren

einer Matrix mit den Dimensionen (350,350) führen, d.h. diese Matrix würde 122500 Elemente enthalten. Diese zweite Möglichkeit ist daher - zumindest für den Routinebetrieb - nicht praktikabel.
Nach Abschnitt 5.1 läßt sich aus der Anzahl der sich signifikant von null unterscheidenden Eigenwerte die Anzahl der in einem Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten bestimmen.
Berechnet man aus der Matrix $(\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}})$ die Eigenwerte,

erhält man Tabelle 6.2.

| Nr. des Eigenwertes i | Eigenwert $\lambda_i$ |
|---|---|
| 1 | 38,121 |
| 2 | 4,082 |
| 3 | 0,024 |
| 4 | 0,011 |
| 5 | 0,008 |
| 6 | 0,004 |
| 7 | 0,004 |
| 8 | 0,001 |
| 9 | 0,000 |

Tabelle 6.2: Eigenwerte des Toluol/ Phenanthtren-Systems (System I)

Der große Abstand zwischen dem zweiten und dem dritten Eigenwert und die Tatsache, daß die Größe der Eigenwerte $\lambda_3$ bis $\lambda_9$ nur langsam abnimmt, spricht für ein Zweikomponentensystem. Eine graphische Darstellung (Abbildung 6.3) macht dies deutlich (um alle Eigenwerte von $\lambda_1$ bis $\lambda_9$ in nur einer Abbildung darstellen zu können, wurden ihre Logarithmen aufgetragen):

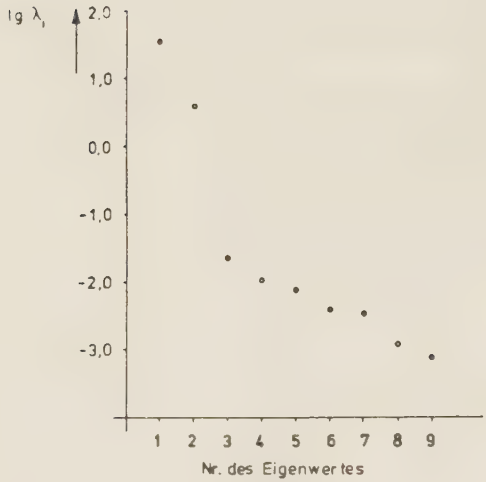


Abbildung 6.3: Darstellung der Logarithmen der Eigenwerte für System I aus Tabelle 6.2

Während die Eigenwerte $\lambda_3$ bis $\lambda_9$ auf einer langsam abfallenden Kurve liegen, heben sich die Eigenwerte $\lambda_1$ und $\lambda_2$ davon deutlich ab. Für die visuelle Entscheidung, ob ein Eigenwert $\lambda_i$ sich signifikant von null unterscheidet, ist nicht sein Abstand zum vorigen oder zum nächsten Eigenwert ($\lambda_{i-1}$ bzw. $\lambda_{i+1}$), sondern der Kurvenverlauf von $\lambda_i$ bis $\lambda_1$. Die Quotienten $\lambda_i/\lambda_{i+1}$ bis $\lambda_{1-1}/\lambda_1$ sollten sich nur relativ wenig voneinander unterscheiden.

Objektivere Verfahren zur Prüfung, ob Eigenwerte signifikant von null verschieden sind, wurden von Hugus

und El-Awady (30) entwickelt. Sie setzen jedoch den Meßfehler als bekannt voraus.

Eine brauchbarere Kenngröße zur Entscheidung, aus wievielen Komponenten ein unbekanntes Mehrkomponentensystem besteht, wurde von Malinowski (32) entwickelt. Diese Kenngröße IND (vgl. Gleichung 5.1) wird als Funktion von m, der Anzahl der Komponenten dargestellt. Das zu dem Minimum von IND gehörende m gibt die Anzahl der in dem System enthaltenen Komponenten an.

In Abbildung 6.4 ist die IND-Funktion für das vorliegende System dargestellt. Sie bestätigt, daß es sich

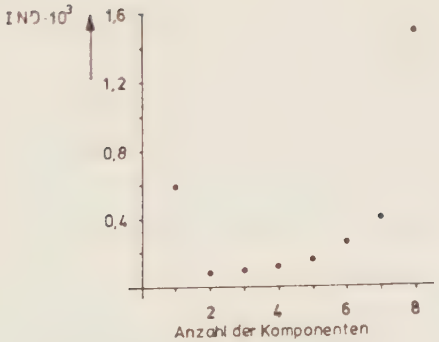


Abbildung 6.4: IND-Funktion nach Malinowski (32) für System I

bei diesem System um ein Zweikomponentensystem handelt.

Ein weiteres objektiveres Verfahren zur Bestimmung der Anzahl der in einem Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten stellt das - in Analogie zum Eichzusatzverfahren - als Rauschzusatzverfahren bezeichnete Verfahren dar. Es beruht auf der unterschiedlichen Rauschempfindlichkeit der sich signifikant und der nur zufällig von null unterscheidenden relativen Eigenwerte $\lambda_i'$; dabei wird als relativer Eigenwert $\lambda_i'$ der Eigenwert $\lambda_i$, bezogen auf die Summe aller Eigenwerte, bezeichnet, d.h. es gilt:

$$\lambda_i' = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \quad \text{mit } \Lambda = \sum_i \lambda_i \tag{6.1}$$

Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion des Verfahrens erfolgt in Abschnitt 6.2.2 für den interessanteren Fall eines Dreikomponentensystems.
In Abbildung 6.5 werden die Logarithmen der relativen Eigenwerte des Systems I aufgetragen, dabei werden die ohne Rauschzusatzverfahren ermittelten relativen Eigenwerte als Kurve 1, die mit Rauschzusatzverfahren ermittelten als Kurve 2 bezeichnet.
Als gerade nicht mehr signifikant von null verschieden wird der rel. Eigenwert angesehen, bei dem ein Unterschied der beiden Kurven deutlich wird. Dies ist bei $\lambda_3'$ der Fall, d.h. auch das Rauschzusatzverfahren liefert als Ergebnis, daß das vorliegende Mehrkomponentensystem ein Zweikomponentensystem ist.

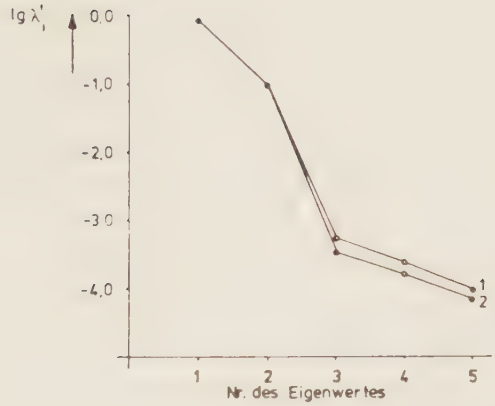


Abbildung 6.5: Logarithmische Darstellung der relativen Eigenwerte $\lambda_i' = \frac{\lambda_i}{\Sigma\lambda_i}$ für das System I

1: ohne Rauschzusatzverfahren

2: mit Rauschzusatzverfahren

### 6.1.3 Berechnung der Konzentrationen und der Extinktionskoeffizienten

Berechnet man aus dem Produkt der Matrizen $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$ die Eigenvektormatrix $\underline{\underline{V}}$, ergibt sich die Matrix $\underline{\underline{U}}$ durch Auflösen von Gleichung 5.16

$$\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{V}}^T$$

nach $\underline{\underline{U}}$:

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{V}} \qquad (6.2)$$

denn für orthonormierte Matrizen gilt (59)

$$\underline{\underline{V}} \cdot \underline{\underline{V}}^{-T} = \underline{\underline{I}} \ ,$$

$\underline{\underline{I}}$ ist dabei die Einheitsmatrix.
Die erhaltenen Eigenvektoren ${}^{i}\underline{u}$ sind in Abbildung 6.6 graphisch dargestellt.
Wendet man auf die Eigenvektormatrizen $\underline{\underline{V}}$ und $\underline{\underline{U}}$ das in Abschnitt 5.2.2.1 beschriebene Iterationsverfahren an, so erhält man als normierte Rotationsmatrix

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,606 \\ -2,164 & 1,000 \end{pmatrix}$$

Unter Berücksichtigung der Gesamtkonzentrationen für die Proben ergibt sich nach Gleichung 5.33 als Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}^{o}$

$$\underline{\underline{Q}}^{o} = \begin{pmatrix} 2,179 & 5,311 \\ -4,716 & 8,765 \end{pmatrix}$$

Multipliziert man $\underline{\underline{U}}$ mit $\underline{\underline{Q}}^{o}$ ergeben sich für die Spektren der Reinkomponenten die in Abbildung 6.7 darge-

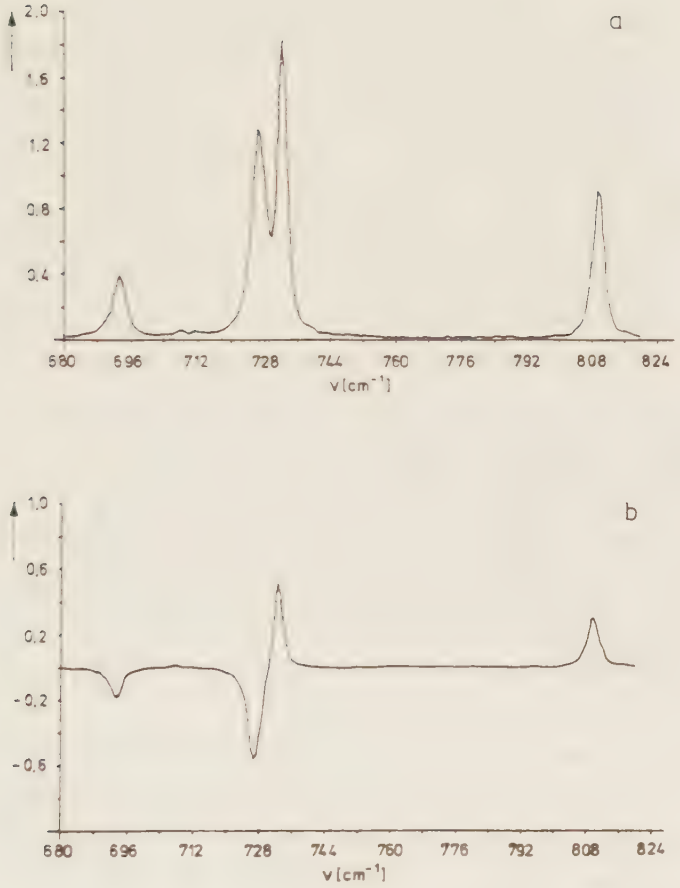


Abbildung 6.6: Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ für das System I

a) erster Eigenvektor ($^{1}\underline{u}$)

b) zweiter Eigenvektor ($^{2}\underline{u}$)

stellten Spektren. Die Konzentrationen, die sich durch Multiplikation von $\underline{\underline{V}}$ mit $(\underline{\underline{Q}}^{oT})^{-1}$ ergeben, und die Sollwertabweichungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Die Bedingungen 5.24 bzw. 5.25 bewirken, daß die kleinsten Werte in Spaltenvektoren bzw. Zeilenvektoren auf den kleinen Wert t bzw. t' gesetzt werden, d.h. die kleinsten vorkommenden Werte für Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen liegen in der Nähe von null (vgl. hierzu Tabelle 6.3, Probe 5,6 und 7).

Auffällig ist die Tatsache, daß alle Sollwertabweichungen für die einzelnen Komponenten negativ sind, d.h. es wurden generell zu niedrige Werte durch das Iterationsverfahren berechnet. Die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ beträgt 0,0251 mol/l und liegt somit in der Größenordnung der kleinsten vorkommenden Konzentrationen. Das Iterationsverfahren ist also für quantitative Zwecke nur bedingt brauchbar.
Aus der Abbildung 6.7 geht jedoch hervor, daß die Spektren der Reinkomponenten qualitativ durchaus brauchbar berechnet wurden. Man erkennt, daß in den Spektren der Reinkomponenten noch Reste der Banden der jeweils anderen Komponente enthalten sind. Durch die Iteration wurde also keine vollständige Trennung der beiden Substanzspektren erreicht. Die Ungleichungen 5.34 bis 5.37 reichen also nicht aus, richtige Ergebnisse zu liefern; daher müssen weitere Informationen über das untersuchte System herangezogen werden.

| Nr. der Probe | Komponente [mol/l] | | | | Sollwert-abweichung |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | |
| | c | Δc | c | Δc | $s_p$ |
| 1 | 0,1121 | -0,0381 | 0,0564 | -0,0234 | 0,0447 |
| 2 | 0,0534 | -0,0278 | 0,0583 | -0,0179 | 0,0331 |
| 3 | 0,1192 | -0,0297 | 0,0268 | -0,0178 | 0,0348 |
| 4 | 0,0635 | -0,0213 | 0,0314 | -0,0132 | 0,0251 |
| 5 | 0,1223 | -0,0215 | -0,0008 | -0,0123 | 0,0252 |
| 6 | 0,0068 | -0,0128 | 0,0361 | -0,0084 | 0,0153 |
| 7 | 0,0000 | -0,0208 | 0,0647 | -0,0138 | 0,0250 |
| 8 | 0,0706 | -0,0144 | 0,0056 | -0,0083 | 0,0166 |
| 9 | 0,0158 | -0,0050 | 0,0070 | -0,0030 | 0,0058 |
| Sollwert-abweichung $s_k$ | 0,0246 | | 0,0152 | | $\bar{s}_p$= 0,0251 |

Tabelle 6.3: Iterativ berechnete Konzentrationen und Sollwertabweichungen für System I

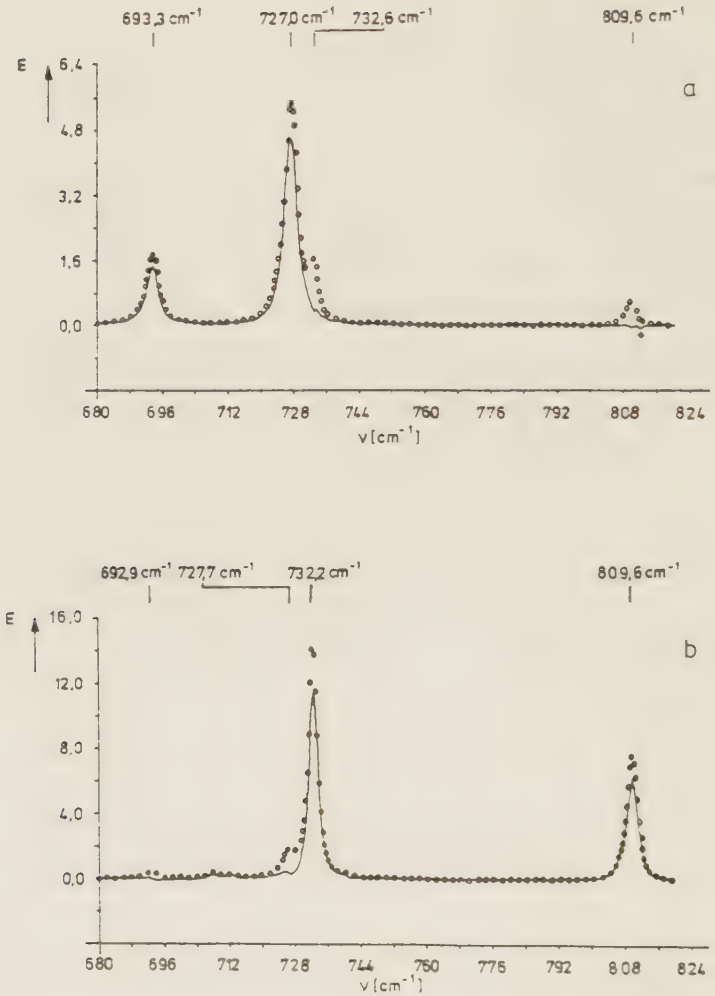


Abbildung 6.7: Mit $\underline{\underline{Q}}^{o}$ berechnete Spektren der Reinkomponenten für System I mit Markierungen für die durch Bandenkonturanalyse ermittelten Bandenmaxima (vgl. Tab.6.5)
a) erste Komponente
b) zweite Komponente
(ooooooo berechnete, ——— richtige Spektren)

Die Eigenvektoren $^1\underline{u}$ und $^2\underline{u}$ sind Linearkombinationen der wahren Extinktionskoeffizienten. Grundsätzlich gilt, daß der erste Eigenvektor $^1\underline{u}$ eine Summe ist. Der zweite Eigenvektor $^2\underline{u}$ ist in Zweikomponentensystemem die Differenz der wahren Extinktionskoeffizienten.

Die Eigenvektoren $^1\underline{u}$ und $^2\underline{u}$ (vgl. Abbildung 6.6) belegen, daß das vorliegende Zweikomponentensystem im wesentlichen aus vier Banden besteht. Dabei sind die Banden mit den Bandenmaxima bei etwa 810 $cm^{-1}$ und 733 $cm^{-1}$ der einen Komponente, die Banden mit den Maxima bei 727 $cm^{-1}$ und 693 $cm^{-1}$ der anderen Komponente zuzuordnen. Diese, für Zweikomponentensysteme i.a. leicht vorzunehmende Zuordnung der Banden zu den einzelnen Komponenten, gilt unter der Voraussetzung, daß die Spektren der verschiedenen Komponenten keine Banden an der gleichen Stelle im Spektrum haben und keine Komponente eine kleine Bande in der Nähe einer großen Bande der anderen Komponente hat.

Dieses Zuordnungsverfahren läßt sich mit Hilfe der Bandenkonturanalyse objektivieren (vgl. auch Abschnitt 6.2.4).

Führt man mit den iterativ berechneten Spektren der Reinkomponenten

$$\underline{U}' = \underline{U} \cdot \underline{Q}$$

eine Bandenkonturanalyse durch, erhält man die in Tabelle 6.4 zusammengestellten Banden.

| Komponente | Lage des Banden-maximums [$cm^{-1}$] | Relative integrale Absorption [l/mol] |
|---|---|---|
| 1 | 809,6 | 2,53 |
| 1 | 732,6 | 4,14 |
| 1 | 727,0 | 30,95 |
| 1 | 693,3 | 9,87 |
| 2 | 809,6 | 34,69 |
| 2 | 732,7 | 51,96 |
| 2 | 727,0 | 7,85 |
| 2 | 709,2 | 1,73 |
| 2 | 692,9 | 3,55 |

Tabelle 6.4: Durch Bandenkonturanalyse ermittelte Bandenlagen und -flächen für die Banden der Spaltenvektoren der Matrix $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ des Systems I

Zieht man der weiteren Betrachtung für jede Komponente nur soviele Banden heran, bis 95% der Gesamtfläche des Spektrums erreicht sind, kann die Bande bei 709,2 $cm^{-1}$ für die zweite Komponente vernachlässigt werden.

Im Spektrum der 1. Komponente stellt man vier Banden fest. Die Bandenlagen sind 809,6 $cm^{-1}$, 732,6 $cm^{-1}$, 727,0 $cm^{-1}$ und 693,3 $cm^{-1}$. Alle vier Banden findet man auch im Spektrum der zweiten Komponente. Die Banden

von 809,6 $cm^{-1}$ und 727,0 $cm^{-1}$ liegen exakt an der gleichen Stelle. Die Bande von 732,6 $cm^{-1}$ tritt um 0,1 $cm^{-1}$ verschoben auf. Nur die Bande von 693,3 $cm^{-1}$ zeigt eine etwas größere Abweichung von 0,4 $cm^{-1}$, aber auch dies entspricht nur einer Verschiebung um einen Meßpunkt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß diese Bande im Spektrum extrem klein ist und daher die Fehler bei der Berechnung der Bandenparameter relativ groß sind.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Banden im Rahmen der Meßgenauigkeit ihre Maxima an der gleichen Stelle haben. Ordnet man nun die Banden mit der jeweils größeren integralen Absorption der Komponente zu, in deren Spaltenvektor von $\underline{\underline{U}}'$ sie vorkommen, erhält man die in Tabelle 6.5 zusammengefaßte Bandenzuordnung.

Nach Abschnitt 5.2.3.2 kann unter Berücksichtigung der getroffenen Bandenzuordnung (vgl. Tabelle 6.5) aus den Bandenparametern eine korrigierte Matrix $\underline{\underline{U}}''$ berechnet werden, in der Banden, die auf unvollständige Rotation der Matrix $\underline{\underline{U}}$ zurückzuführen sind, eliminiert wurden. Im Gegensatz zu dem von Knorr et al. (37) beschriebenen Verfahren, ist es hier also nicht erforderlich, daß einzelne Werte im Spektrum jeder Komponente null sind.

Die Spaltenvektoren von $\underline{\underline{U}}'$ sind bei nicht richtiger

| Komponente | Lage des Banden-maximums $[cm^{-1}]$ |
|---|---|
| 1 | 727,0 |
| 1 | 693,3 |
| 2 | 809,6 |
| 2 | 732,2 |

Tabelle 6.5 Bandenzuordnung mit Hilfe Bandenkonturanalyse unter Berücksichtigung der integralen Absorption der Banden für das System II

Berechnung der Rotationsmatrix immer noch Linearkombinationen der Extinktionskoeffizienten, das bedeutet, daß in einzelnen Teilbereichen sich Banden, die verschiedenen Komponenten zuzuordnen sind, erheblich überlagern können. Dadurch wird u.U. der Fehler bei der Berechnung der Bandenparameter beträchtlich. Da die Berechnung der Bandenlage und -fläche weniger störanfällig ist als die Berechnung der übrigen Parameter, wirft dies weniger bei der Bandenzuordnung als bei der Berechnung der korrigierten Matrix $\underline{\underline{U}}''$ Probleme auf. I.a. ist es daher zweckmäßig, nicht die gesamte Matrix $\underline{\underline{U}}''$ zu berücksichtigen, sondern nur eine kleinere, in der Anzahl der Zeilen reduzierte Matrix $\underline{\underline{U}}''_R$ zu benutzen, bei der die Bereiche der Spektren, in denen

sich Banden stark überlagern, die verschiedenen Komponenten zugeordnet werden, eliminiert werden. Nach Gleichung 5.60 und 5.61 kann unter Berücksichtigung der Gesamtkonzentrationen der Proben und unter Berücksichtigung geeigneter Spektralbereiche aus der Matrix $\underline{\underline{U}}''_R$ die Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ berechnet werden.

Im vorliegenden Fall kommen drei Spektralbereiche für die Auswahl von $\underline{\underline{U}}''_R$ in Frage:

a) 815 $cm^{-1}$ - 805 $cm^{-1}$

b) 738 $cm^{-1}$ - 722 $cm^{-1}$

c) 698 $cm^{-1}$ - 688 $cm^{-1}$.

Besonders interessant ist der Bereich von 738 $cm^{-1}$ - 722 $cm^{-1}$; denn hier überlagern sich die Banden, die verschiedenen Komponenten zuzuordnen sind.

Zieht man nur die Bereiche 815 $cm^{-1}$ - 805 $cm^{-1}$ und 698 $cm^{-1}$ - 688 $cm^{-1}$ zur Auswahl von $\underline{\underline{U}}''_R$ heran, so ergeben sich die in Tabelle 6.6 aufgeführten Konzentrationen und Sollwertabweichungen. Als mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ für die Proben erhält man 0,0012 mol/l, als Sollwertabweichungen $s_k$ für die Komponenten jeweils 0,0011 mol/l. Im Vergleich dazu hatte sich bei der Iteration ohne nachfolgende Bandenkonturanalyse als mittlere Sollwertabweichungen für die Proben 0,0251 mol/l und für die Sollwertabweichungen für die Komponenten 0,0246 mol/l bzw. 0,0152 mol/l ergeben. Der maximale relative Fehler beträgt etwa 15 %.

| Nr. der Probe | Komponente [mol/l] | | | | Sollwert-abweichung |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | |
| | c | Δc | c | Δc | $s_p$ |
| 1 | 0,1498 | -0,0004 | 0,0801 | 0,0004 | 0,0006 |
| 2 | 0,0805 | -0,0011 | 0,0773 | 0,0011 | 0,0016 |
| 3 | 0,1496 | 0,0007 | 0,04394 | -0,0006 | 0,0009 |
| 4 | 0,0846 | -0,0001 | 0,0447 | 0,0002 | 0,0002 |
| 5 | 0,1452 | 0,0014 | 0,0100 | -0,0015 | 0,0021 |
| 6 | 0,0187 | -0,0010 | 0,0455 | 0,0010 | 0,0014 |
| 7 | 0,0189 | -0,0019 | 0,0804 | 0,0019 | 0,0027 |
| 8 | 0,0856 | -0,0007 | 0,0132 | -0,0007 | 0,0010 |
| 9 | 0,0208 | 0,0000 | 0,0101 | 0,0000 | 0,0000 |
| Sollwert-abweichung $s_k$ | 0,0011 | | 0,0011 | | $\bar{s}_p$ = 0,0012 |

Tabelle 6.6: Berechnete Konzentrationen und Sollwertabweichungen für System I unter Berücksichtigung der folgenden Spektralbereiche:

815 $cm^{-1}$ - 805 $cm^{-1}$

698 $cm^{-1}$ - 688 $cm^{-1}$

Das Verfahren ist also auch für quantitative Zwecke brauchbar.

Zieht man zur Berechnung der Rotationsmatrix außerdem auch den Bereich von 738 $cm^{-1}$ - 722 $cm^{-1}$ heran, so ergeben sich die in Tabelle 6.7 dargestellten Konzentrationen und Sollwertabweichungen. Als mittlere Sollwertabweichung für die Proben erhält man hier 0,0007 mol/l, als Sollwertabweichungen für die Komponenten jeweils 0,0006 mol/l. Eine Auftragung der berechneten Konzentrationen gegen die Sollwerte (vgl. Abbildung 6.8) zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten mit den vorgegebenen Werten. Der maximale relative Fehler liegt bei etwa 15%.

Die unter Benutzung aller drei Bereiche berechneten Spektren der Reinkomponenten sind in Abbildung 6.9 dargestellt; es sind praktisch keine Abweichungen von den wahren Spektren feststellbar.

Auffällig ist diese Verkleinerung des Fehlers durch Hinzunahme eines weiteren Spektralbereiches, in dem sich zwei Banden der verschiedenen Komponente überlagern. Offensichtlich wurden diese beiden Banden durch die Bandenkonturanalyse gut in Einzelbanden zerlegt. Eine Vergrößerung des Fehlers durch eine ungenügende Bandenanpassung ist also nicht eingetreten. Da der Fehler bei der Anpassung der Banden in diesem Bereich nicht größer als in den anderen Bereichen ist, die Extinktionen hier aber größer sind,

| Nr. der Probe | Komponente [mol/l] | | | | Sollwert-abweichung |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | |
| | c | Δc | c | Δc | $s_D$ |
| 1 | 0,1511 | 0,0019 | 0,0783 | 0,0009 | 0,0013 |
| 2 | 0,0822 | 0,0006 | 0,0756 | 0,0006 | 0,0008 |
| 3 | 0,1498 | 0,0009 | 0,0438 | 0,0008 | 0,0012 |
| 4 | 0,0853 | 0,0005 | 0,0440 | 0,0006 | 0,0008 |
| 5 | 0,1444 | 0,0006 | 0,0109 | 0,0006 | 0,0008 |
| 6 | 0,0199 | 0,0003 | 0,0443 | 0,0002 | 0,0004 |
| 7 | 0,0212 | 0,0004 | 0,0781 | 0,0004 | 0,0006 |
| 8 | 0,0853 | 0,0004 | 0,0135 | -0,0004 | 0,0006 |
| 9 | 0,0209 | 0,0001 | 0,0099 | -0,0001 | 0,0001 |
| Sollwert-abwei-chung $s_k$ | 0,0006 | | 0,0006 | | $\bar{s}_D$ = 0,0007 |

Tabelle 6.7: Durch Iteration und Bandenkonturanalyse berechnete Konzentrationen und Sollwertabweichungen für System I unter Berücksichtigung der folgenden Spektralbereiche:

815 $cm^{-1}$ - 805 $cm^{-1}$

738 $cm^{-1}$ - 722 $cm^{-1}$

698 $cm^{-1}$ - 688 $cm^{-1}$

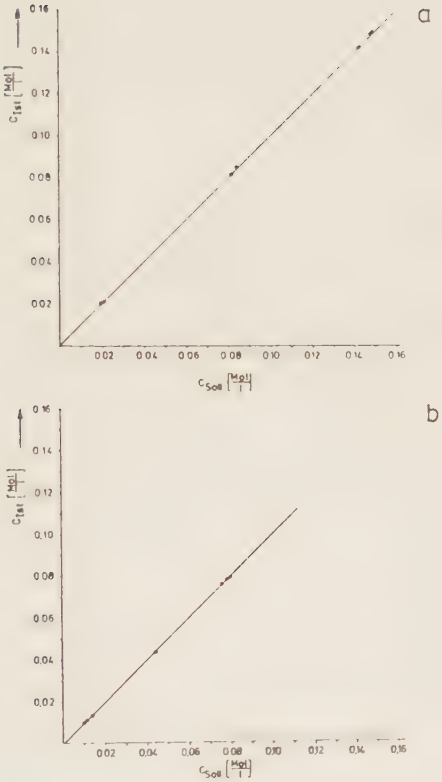


Abbildung 6.8: Soll-Istwertdiagramm für die durch Iteration und nachfolgende Korrektur durch Bandenkonturanalyse berechneten Konzentrationen (vgl. Tabelle 6.7) für System I

a) erste Komponente

b) zweite Komponente

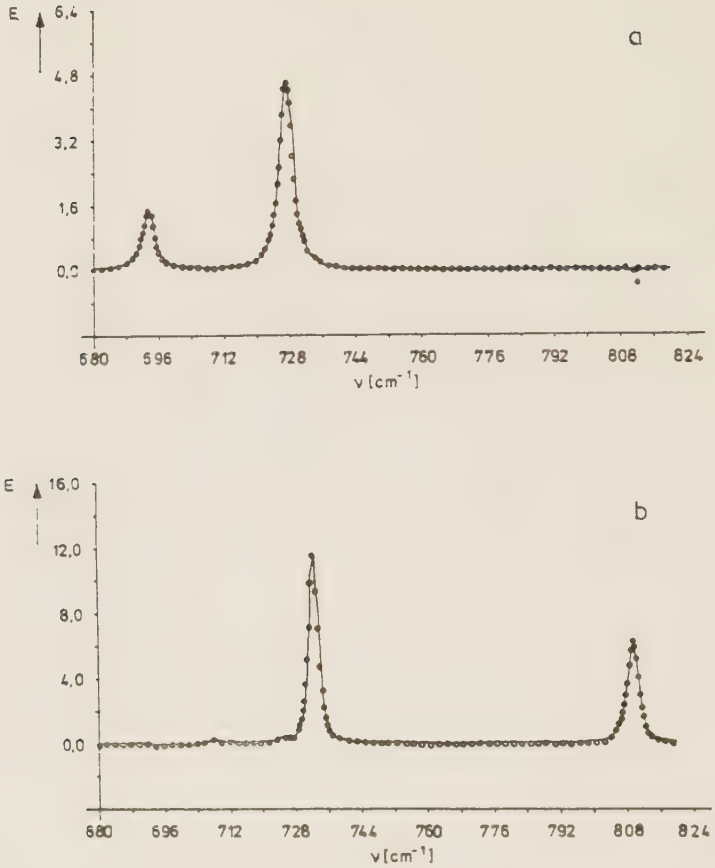


Abbildung 6.9: Durch Iteration mit nachfolgender Bandenkonturanalyse berechnete Spektren der Reinkomponenten für System I
a) erste Komponente
b) zweite Komponente
(∞∞∞ berechnete, ——— richtige Spektren)

wird das Signal-Rauschverhältnis verbessert, was zu einer Verringerung des Fehlers in den Konzentrationen und Extinktionen der Reinkomponenten führt.

### 6.1.4 Zusammenhang zwischen der dualen Selektivität $\Xi_{12}$ und der Größe der Eigenwerte $\lambda_1$ und $\lambda_2$ für Zweikomponentensysteme

Für ein Zweikomponentensystem ergibt sich für das Produkt der Transponierten $\underline{\underline{\varepsilon}}^T$ der Extinktionskoeffizientenmatrix mit $\underline{\underline{\varepsilon}}$:

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^T \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \sum \varepsilon_{k1}^2 & \sum \varepsilon_{k1} \cdot \varepsilon_{k2} \\ \sum \varepsilon_{k1} \cdot \varepsilon_{k2} & \sum \varepsilon_{k2}^2 \end{pmatrix}$$

mit $k = 1,2,\ldots,n$.

Daraus kann als Maß für die Überlagerung der Spektren der beiden Komponenten die duale Selektivität $\Xi_{12}$ (52) berechnet werden. Für $\Xi_{12}$ gilt:

$$\Xi_{12} = \sqrt{1 - \frac{(\sum \varepsilon_{k1} \cdot \varepsilon_{k2})^2}{\sum \varepsilon_{k1}^2 \cdot \sum \varepsilon_{k2}^2}} \qquad (6.3)$$

Die duale Selektivität ist der Sinus des Winkels zwischen den beiden Spaltenvektoren der Matrix $\underline{\underline{\varepsilon}}$.
Auch die Größe der Eigenwerte erlaubt Aussagen über das Maß der Überlagerung der beiden Substanzspektren.

Im Extremfall vollständig identischer Spektren ergibt sich nur ein von null verschiedener Eigenwert. Zeigen die beiden Spektren überhaupt keine Überlagerung, und sind die Banden gleich groß, ergeben sich zwei gleich große Eigenwerte.
Bezieht man die Differenz beider Eigenwerte auf ihre Summe, so ergibt sich

$\frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}$ = 1 für den Fall identischer Spektren ($\lambda_2 = 0$; $\Xi_{12} = 0$) und

$\frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}$ = 0 für den Fall ohne jegliche Überlagerung ($\Xi_{12} = 1$).

Berechnet man für teilweise Überlagerung aus dem Produkt $\underline{\underline{\varepsilon}}^T \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}$ die Eigenwerte und daraus die Größe $\frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}$, so ergibt sich:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{\sqrt{(\sum\varepsilon_{k1}^2 - \sum\varepsilon_{k2}^2)^2 + 4\cdot(\sum\varepsilon_{k1}\cdot\varepsilon_{k2})^2}}{\sum\varepsilon_{k1}^2 + \sum\varepsilon_{k2}^2} \qquad (6.4)$$

Für den Sonderfall $\sum\varepsilon_{k1}^2 = \sum\varepsilon_{k2}^2$ erhält man als Zusammenhang zwischen der Selektivität und der Größe

$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$ einen Kreis mit dem Radius 1 (vgl. Abbildung 6.10, Kurve 1).

Sind die Werte $\sum\varepsilon_{k1}^2$ und $\sum\varepsilon_{k2}^2$ nicht gleich, findet man den in Abbildung 6.9 (Kurve 2 und 3) dargestellten Zusammenhang zwischen $\Xi_{12}$ und $\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$.

Da man, kennt man nur die Meßwertmatrix, keine Aussagen über die Größenverhältnisse von $\sum\varepsilon_{k1}^2$ und $\sum\varepsilon_{k2}^2$ machen kann und da bei der Berechnung der Eigenwerte aus der Meßwertmatrix eine Gewichtung der Komponenten gemäß der vorkommenden Konzentrationen erfolgt, kann mit Hilfe der Kurve 1 aus Abbildung 6.10 die Mindestgröße für die Selektivität abgeschätzt werden.

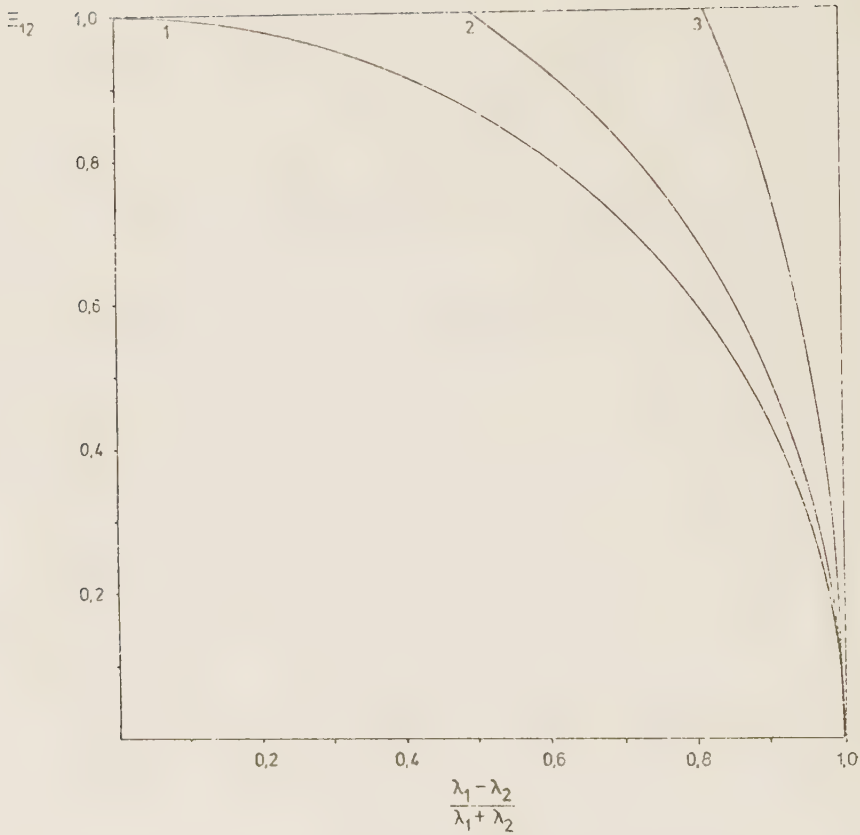


Abbildung 6.10: Zusammenhang zwischen dualer Selektivität $\Xi_{12}$ und der Größe der Eigenwerte $\lambda_1$ und $\lambda_2$ für ein rauschfreies Zweikomponentensystem:
1: $\sum\varepsilon_{k1}^2 = \sum\varepsilon_{k2}^2$
2: $\sum\varepsilon_{k1}^2/\sum\varepsilon_{k2}^2 = 3$
3: $\sum\varepsilon_{k1}^2/\sum\varepsilon_{k2}^2 = 10$

## 6.2 Die Anwendung der Faktorenanalyse auf ein synthetisches Dreikomponentensystem (System II)

### 6.2.1 Beschreibung des untersuchten Systems

Untersucht wurde ein aus l=27 Gemischen, n=200 Meßstellen und m=3 Komponenten bestehendes System. In Tabelle 6.8 sind die vorgegebenen Konzentrationen aufgeführt. Die Spektren der Reinkomponenten sind in Abbildung 6.11 dargestellt.
Bei der Wahl der Banden für die Spektren der drei Komponenten waren folgende Aspekte zu beachten:

1. Es sollte im Spektrum jeder Komponente jeweils mindestens eine relativ große, möglichst isolierte Bande vorkommen.
2. Ferner sollen einige Banden in den verschiedenen Spektren mit Banden anderer Komponenten überlagert sein. Dabei ist darauf zu achten, daß der Überlappungsgrad der verschiedenen Banden unterschiedlich ist.

Störungen der Banden durch Überlagerung anderer Banden erkennt man am einfachsten, indem man im jeweiligen Bandenmaximum den Quotienten $q_{ij}$ des Extinktionskoeffizienten im Spektrum der Komponente i mit den ent-

| Nr. der Probe | Komponente 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,950 | 0,049 | 0,001 |
| 2 | 0,900 | 0,075 | 0,025 |
| 3 | 0,850 | 0,100 | 0,050 |
| 4 | 0,800 | 0,125 | 0,075 |
| 5 | 0,750 | 0,150 | 0,100 |
| 6 | 0,700 | 0,175 | 0,125 |
| 7 | 0,650 | 0,200 | 0,150 |
| 8 | 0,600 | 0,225 | 0,175 |
| 9 | 0,550 | 0,250 | 0,200 |
| 10 | 0,500 | 0,275 | 0,225 |
| 11 | 0,450 | 0,300 | 0,250 |
| 12 | 0,400 | 0,325 | 0,275 |
| 13 | 0,350 | 0,350 | 0,300 |
| 14 | 0,300 | 0,375 | 0,325 |
| 15 | 0,250 | 0,400 | 0,350 |
| 16 | 0,200 | 0,425 | 0,375 |
| 17 | 0,150 | 0,450 | 0,400 |
| 18 | 0,100 | 0,475 | 0,425 |
| 19 | 0,075 | 0,488 | 0,437 |
| 20 | 0,050 | 0,500 | 0,450 |
| 21 | 0,050 | 0,487 | 0,463 |
| 22 | 0,050 | 0,450 | 0,500 |
| 23 | 0,050 | 0,425 | 0,525 |
| 24 | 0,050 | 0,400 | 0,550 |
| 25 | 0,050 | 0,350 | 0,600 |
| 26 | 0,050 | 0,300 | 0,650 |
| 27 | 0,050 | 0,250 | 0,700 |

Tabelle 6.8: Vorgegebene Konzentrationen des untersuchten synthetischen Dreikomponentensystems II

sprechenden Extinktionskoeffizienten der anderen Komponenten j bildet. Wird dies durchgeführt und bezeichnet man mit i die Komponente, in deren Spektrum die betreffende Bande gehört, erhält man die in Tabelle 6.9 zusammengestellten Werte $q_{ij}$. Es zeigt sich, daß die Banden bei 3936 $cm^{-1}$, 3616 $cm^{-1}$ und 3652 $cm^{-1}$, in gewissem Maße auch die bei 3702 $cm^{-1}$ von anderen Banden überlagert werden ($q_{ij}<1$ oder $q_{ij}\approx1$). Die Überlagerung

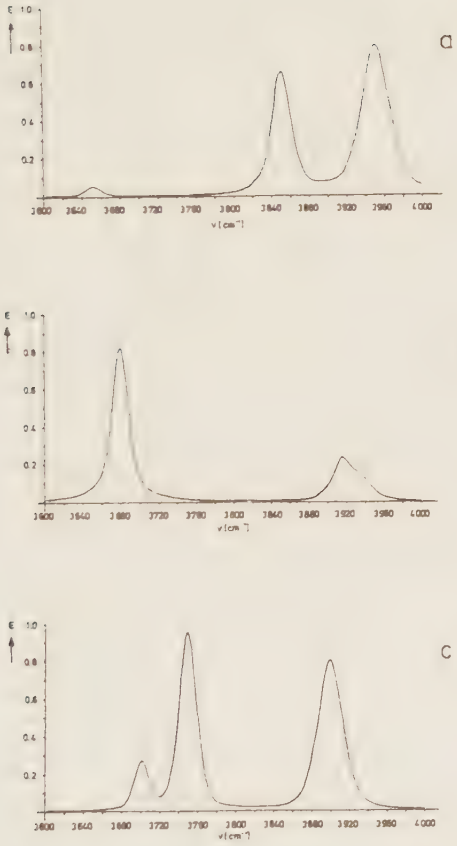


Abbildung 6.11: Spektren der Reinkomponenten für System II

a) erste Komponente

b) zweite Komponente

c) dritte Komponente

| j | Quotienten $q_{ij}$ bei den Wellenzahlen ($cm^{-1}$) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3972 | 3936 | 3915 | 3900 | 3852 | 3750 | 3702 | 3680 | 3652 |
| 1 | 1,0 | 0,2 | 1,8 | 9,9 | 1,0 | 87,8 | 41,7 | 112,4 | 1,0 |
| 2 | 14,8 | 1,0 | 1,0 | 13,0 | 87,2 | 57,8 | 2,2 | 1,0 | 0,6 |
| 3 | 33,8 | 0,6 | 1,0 | 1,0 | 21,8 | 1,0 | 1,0 | 27,9 | 5,6 |

Tabelle 6.9: Quotienten $q_{ij}$ der Extinktionskoeffizienten der Komponente i - i ist dabei die Komponente, in deren Spektrum die Bande mit dem betreffenden Maximum gehört - mit den Extinktionskoeffizienten der anderen Komponenten j (j=1,2,3) für das System II.

$q_{ij} >> 1$: $\varepsilon_i >> \varepsilon_j$ keine Störung durch Überlagerung der Banden

$q_{ij} = 1$: $\varepsilon_i = \varepsilon_j$ } Störung durch Überlagerung der Banden

$q_{ij} < 1$: $\varepsilon_i < \varepsilon_j$ }

der anderen Banden ist zu vernachlässigen. Die geringste Überlagerung zeigen die Banden bei 3852 $cm^{-1}$, 3750 $cm^{-1}$ und 3680 $cm^{-1}$ ($a_{ij} >> 1$).
Die aus Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz (vgl. Gleichung 5.4) berechneten Extinktionen wurden in Transmission umgewandelt mit einem zufälligen Fehler von 1,0% verrauscht und wieder in Extinktionen zurückgerechnet. So wurde sichergestellt, daß zum Testen des Iterationsverfahrens mit anschließender Bandenkonturanalyse ein weitgehend realistisches System benutzt wurde.

### 6.2.2 Berechnung der Anzahl der Komponenten

Da in dem vorliegendem System $l<n$ ist, wird zweckmäßigerweise das Eigenwertproblem für die Matrix $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$ gelöst. Die sich ergebenden Eigenwerte sind in Tabelle 6.10 aufgeführt.
Wichtig für die Entscheidung, wie viele Eigenwerte sich signifikant von null unterscheiden, ist nicht ihre absolute Größe, sondern ihre Größe in Relation zu den benachbarten Eigenwerten.
Berechnet man aus Tabelle 6.10 die Größen $\lambda_i / \lambda_{i+1}$

| Nr. des Eigenwertes i | Eigenwert $\lambda_i \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 1 | 14603,00 |
| 2 | 4332,00 |
| 3 | 114,00 |
| 4 | 1,95 |
| 5 | 1,51 |
| 6 | 1,43 |
| 7 | 1,25 |
| 8 | 1,20 |
| 9 | 1,16 |
| 10 | 1,10 |
| 11 | 1,02 |
| 12 | 1,01 |
| 13 | 0,91 |
| 14 | 0,87 |

| Nr. des Eigenwertes i | Eigenwert $\lambda_i \cdot 10^2$ |
|---|---|
| 15 | 0,83 |
| 16 | 0,80 |
| 17 | 0,76 |
| 18 | 0,70 |
| 19 | 0,64 |
| 20 | 0,61 |
| 21 | 0,57 |
| 22 | 0,48 |
| 23 | 0,48 |
| 24 | 0,45 |
| 25 | 0,43 |
| 26 | 0,41 |
| 27 | 0,33 |

Tabelle 6.10 Eigenwerte für das synthetische Dreikomponensystem II

zeigt sich, daß zwischen zwei benachbarten Eigenwerten $\lambda_1$ bis $\lambda_4$ deutliche Sprünge liegen ($\lambda_1/\lambda_2 \approx 3$; $\lambda_2/\lambda_3 \approx 38$; $\lambda_3/\lambda_4 \approx 58$), während die Quotienten $\lambda_5/\lambda_6$ bis $\lambda_{26}/\lambda_{27}$ alle ungefähr gleich sind und in der Größenordnung von 1,3 bis 1,0 liegen. Zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufs der Eigenwerte dient Abbildung 6.12. Wegen der großen Unterschiede zwischen den einzelnen Eigenwerten wurden die Logarithmen der Eigenwerte gegen ihre Nr.i aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Größe der Eigenwerte $\lambda_1$ bis $\lambda_4$ erheblich abnimmt. Ab $\lambda_4$ ist die weitere Verkleinerung der Eigenwerte nur sehr gering. Aus dem Verlauf der Eigenwerte kann also geschlossen werden,

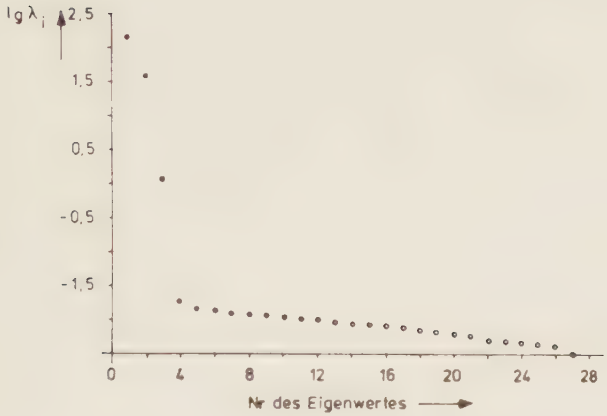


Abbildung 6.12: Darstellung der Logarithmen der Eigenwerte für System II aus Tabelle 6.10

daß es sich bei dem vorliegenden Mehrkomponentensystem um ein Dreikomponentensystem handelt.

Ein objektiveres Kriterium zur Entscheidung, aus wievielen Komponenten ein Mehrkomponentensystem besteht, stellt die IND-Funktion (vgl. Malinowski (32)) dar (vgl. Gleichung 5.15). Abbildung 6.13 zeigt diese Funktion in Abhängigkeit von m; ihr Minimum liegt bei m=3. Es wird also richtig festgestellt, daß es sich bei dem vorliegenden Mehrkomponentensystem um ein Dreikomponentensystem handelt.

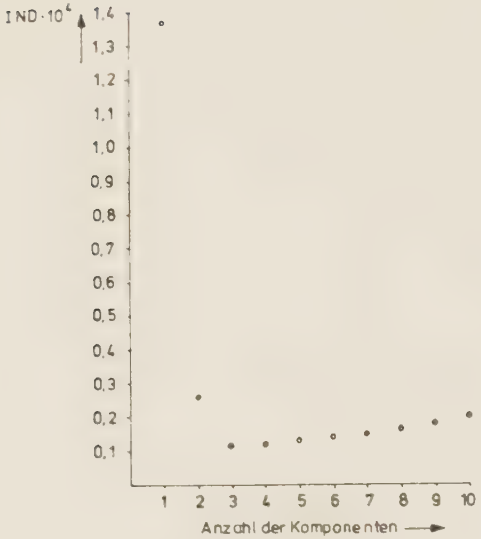


Abbildung 6.13: IND-Funktion nach Malinowski (32) für System II

Das Rauschzusatzverfahren

Eine Matrix $\underline{\underline{E}}$ vom Range m sollte m von null verschiedene Eigenwerte haben, aus verschiedenen Gründen (vgl. Abschnitt 5.1) ist dies i.a. jedoch nicht der Fall. Eine Entscheidungshilfe, wie viele Komponenten in einem

Mehrkomponentensystem enthalten sind, stellt die in Kapitel 6.1.2 und 6.2.2 beschriebene Auftragung der Logarithmen der Eigenwerte dar.
Im folgenden soll versucht werden, ein anderes objektiveres Kriterium zu entwickeln.
Für ein weder in der Anzahl der Meßstellen n noch in der Anzahl der Eichproben l überbestimmtes System, d.h. für l=m und n=m erhält man genau m von null verschiedene Eigenwerte. Ist die Anzahl der Meßstellen oder die Anzahl der Eichproben größer als m, d.h. liegt ein überbestimmtes System vor, so erhält man für den Fall, daß alle Messungen miteinander verträglich sind, ebenfalls m von null verschiedene Eigenwerte (die restlichen l-m Eigenwerte liegen je nach verwendetem mathematischen Verfahren in der Größenordnung der Rechengenauigkeit der benutzten Rechenanlage). Sind nicht alle Messungen miteinander verträglich, d.h. sind die Meßwerte fehlerbehaftet, ergeben sich neben den m deutlich von null verschiedenen Eigenwerten noch weitere l-m Eigenwerte, die zwar kleiner als die ersten m sind, die sich jedoch immer noch deutlich von null unterscheiden. Die Größe dieser sich nur zufällig - aufgrund von Meßfehlern - von null unterscheidenden Eigenwerte nimmt mit der Größe des Rauschens in der Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ zu.
Diese aus theoretischen Überlegungen sich ergebenden Voraussetzungen für das Rauschzusatzverfahren sollen

zunächst durch ein Rechenbeispiel verifiziert und erläutert werden.
Dazu wurde das in Kapitel 6.2.1 beschriebene Dreikomponentensystem (System II) mit einem zufälligen Fehler von 0,25% Transmission bis 5,0% Transmission verrauscht. Dabei stieg die Summe $\Lambda$ aller Eigenwerte $\lambda_i$ mit dem Rauschen an (vgl. Tabelle 6.11 und 6.12).

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \qquad (6.4)$$

Der Anteil eines Eigenwertes $\lambda_i$ an der Summe aller Eigenwerte wird als relativer Eigenwert $\lambda'_i$ bezeichnet:

$$\lambda'_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \qquad (6.5)$$

Aus der Theorie (vgl. Abschnitt 5.1) ergibt sich, daß alle Werte $\lambda'_i$ - auch die sich signifikant von null unterscheidenden $\lambda'_i$ - vom Rauschen abhängig sein sollten. Da die signifikant von null verschiedenen Eigenwerte $\lambda_i$ relativ konstant bleiben sollten - das Rauschen in der Meßwertmatrix wird im wesentlichen von den nachfolgenden Eigenwerten erfaßt -, die Summe aller Eigenwerte mit dem Rauschen geringfügig zunimmt, sollte eine kleine Verringerung der Größe $\lambda'_i$ eintreten. Die Größe der nur zufällig von null verschiedenen

| Rausch-amplitude [% Trans-mission] | $\lambda$ | $\lambda'_1$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_2$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_3$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_4$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_5$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_6$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_7$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_8$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_9$ $\cdot 10^3$ | $\lambda'_{10}$ $\cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,25 | 188,39 | 764,9 | 229,1 | 6,615 | 0,0077 | 0,0049 | 0,0047 | 0,0043 | 0,0041 | 0,0039 | 0,0035 |
| 0,50 | 188,52 | 764,9 | 228,8 | 6,627 | 0,0303 | 0,0179 | 0,0189 | 0,0178 | 0,0160 | 0,0151 | 0,0145 |
| 0,75 | 188,92 | 764,9 | 229,4 | 6,611 | 0,0488 | 0,0446 | 0,0434 | 0,0388 | 0,0370 | 0,0353 | 0,0330 |
| 1,00 | 188,81 | 764,9 | 228,8 | 6,675 | 0,1031 | 0,0792 | 0,0751 | 0,0656 | 0,0633 | 0,0614 | 0,0577 |
| 1,25 | 189,16 | 763,5 | 228,4 | 6,267 | 0,1792 | 0,1487 | 0,1284 | 0,1178 | 0,1066 | 0,1048 | 0,0935 |
| 1,50 | 189,12 | 761,6 | 229,5 | 6,305 | 0,2254 | 0,2024 | 0,1849 | 0,1778 | 0,1654 | 0,1508 | 0,1286 |
| 1,75 | 191,08 | 760,5 | 229,7 | 6,530 | 0,2781 | 0,2491 | 0,2212 | 0,2071 | 0,1912 | 0,1813 | 0,1673 |
| 2,00 | 189,75 | 760,8 | 228,5 | 6,348 | 0,3672 | 0,3225 | 0,3020 | 0,2776 | 0,2571 | 0,2394 | 0,2213 |
| 2,50 | 189,73 | 758,6 | 228,2 | 6,240 | 0,5882 | 0,5031 | 0,4932 | 0,4640 | 0,4205 | 0,3872 | 0,3629 |
| 3,00 | 189,01 | 758,3 | 225,3 | 6,684 | 0,8574 | 0,6941 | 0,6614 | 0,6291 | 0,5964 | 0,5684 | 0,5351 |
| 4,00 | 196,81 | 758,0 | 226,1 | 6,318 | 1,6473 | 1,5737 | 1,2765 | 1,0633 | 1,0512 | 0,9329 | 0,9080 |
| 5,00 | 200,16 | 758,2 | 226,4 | 7,670 | 2,7500 | 2,0635 | 1,7627 | 1,6960 | 1,6412 | 1,4596 | 1,3900 |

Tabelle 6.11: Rauschabhängigkeit der relativen Eigenwerte $\lambda'_1$ bis $\lambda'_{10}$ für das System II

| Nr. des Eigenwertes | Korrelations-koeffizient r | Werte der t-Verteilung $\hat{t}$ |
|---|---|---|
| 1 | -0,949 | 9,528 |
| 2 | -0,809 | 4,351 |
| 3 | 0,838 | 4,857 |
| 4 | 0,955 | 10,130 |
| 5 | 0,964 | 11,481 |
| 6 | 0,973 | 13,321 |
| 7 | 0,970 | 12,720 |
| 8 | 0,968 | 12,242 |
| 9 | 0,972 | 12,999 |
| 10 | 0,971 | 12,745 |
| $\Lambda$ | 0,884 | 5,975 |

Tabelle 6.12: Korrelationskoeffizienten r und entsprechende Werte der t-Verteilung für eine lineare Regression der ersten 10 relativen Eigenwerte und der Summe der Eigenwerte gegen das Rauschen (System II)

relativen Eigenwerte $\lambda'_i$ sollten, da die entsprechenden Eigenwerte $\lambda_i$ stark mit dem Rauschen zunehmen, erheblich ansteigen.

In Tabelle 6.12 sind die Werte für $\Lambda$ und die ersten zehn relativen Eigenwerte $\lambda'_1,\ldots,\lambda'_{10}$ in Abhängigkeit vom Rauschen aufgeführt. In Übereinstimmung mit der Theorie ergibt sich, daß alle Werte $\lambda'_i$ mit dem Rau-

schen zunehmen. Dies wird durch Berechnung der Korrelationskoeffizienten r einer Regression der relativen Eigenwerte gegen das Rauschen deutlich (vgl. Tabelle 6.12). Anhand der aus den Korrelationskoeffizienten berechneten Prüfgröße $\hat{t}$ der t-Verteilung* zeigt sich, daß für alle relativen Eigenwerte $\lambda'_1$ bis $\lambda'_{10}$ die Nullhypothese $H_0: \rho = 0$ mit einer Sicherheit von S>99,8% verworfen werden muß.

Die erwartete negative Korrelation der beiden ersten relativen Eigenwerte wird bestätigt, ebenso die positive Korrelation für die relativen Eigenwerte $\lambda'_4$ bis $\lambda'_{10}$. Überraschend ist jedoch das Vorzeichen des Korrelationskoeffizienten für $\lambda'_3$. Ebenso wie für $\lambda'_1$ und $\lambda'_2$ sollte sich für $\lambda'_3$ ein negativer Korrelationskoeffizient ergeben. Man erhält jedoch einen positiven. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Rauschen in der Meßwertmatrix nicht nur auf die nur zufällig von null verschiedenen Eigenwerte, sondern in geringem Maße auf die signifikant von null verschiedenen - und hier natürlich am stärksten auf die kleinen Eigenwerte - einwirkt.

Stellt man die Logarithmen der relativen Eigenwerte $\lambda'_i$

---

*$\hat{t} = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$ ; mit n = Anzahl der Wertepaare (vgl. Sachs (61)). Der tabellierte t-Wert für 10 Freiheitsgrade und einer statistischen Sicherheit S von 95% beträgt 2,228, der für S = 99,8% beträgt 4,1444.

in Abhängigkeit vom Rauschen graphisch dar (vgl. Abbildung 6.14), so zeigt sich, obwohl für alle relativen Eigenwerte $\lambda'_i$ ein Zusammenhang mit dem Rauschen in der Meßwertmatrix angenommen werden darf, daß die Größe dieser Abhängigkeit sehr unterschiedlich ist. Während die Größe der ersten drei relativen Eigenwerte $\lambda'_1$, $\lambda'_2$ und $\lambda'_3$ nur sehr wenig vom Rauschen abhängt, ist die Änderung der anderen Eigenwerte erheblich (als Beispiele wurden in der Abbildung 6.14 $\lambda'_4$, $\lambda'_5$ und $\lambda'_{10}$ gewählt). Berechnet man für die relativen Eigenwerte $\lambda'_i$ den relativen Anstieg $\delta_i$ in Abhängigkeit vom Rauschen

$$\delta = \frac{\lambda'_{0,25} - \lambda'_{5,0}}{\lambda'_{0,25}} \qquad (6.6)$$

mit $\lambda'_{0,25}$ = relativer Eigenwert bei einer Rauschamplitude von 0,25% Transmission und

$\lambda'_{5,0}$ = relativer Eigenwert bei einer Rauschamplitude von 5,0% Transmission

für i=1,2,...,10, so ergibt sich Tabelle 6.13.

Es zeigt sich deutlich, daß der Einfluß, den das Rauschen auf die signifikant von null verschiedenen Eigenwerte ausübt, relativ klein ist ($\lambda'_1$ fällt um etwa 3%, $\lambda'_2$ um etwa 1% und $\lambda'_3$ steigt um 28%), dagegen

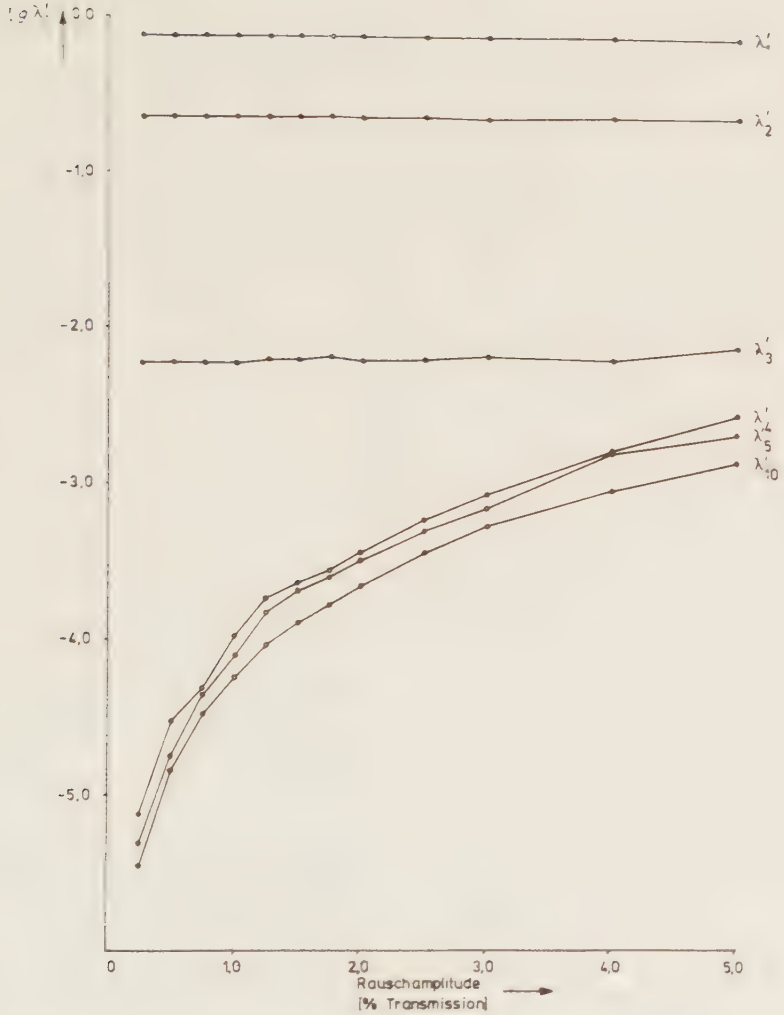


Abbildung 6.14: Abhängigkeit der relativen Eigenwerte $\lambda'_i$ vom Rauschen in der Meßwertmatrix (System II)

| i | Relativer Anstieg $\delta_i$ |
|---|---|
| 1 | -0,03 |
| 2 | -0,01 |
| 3 | 0,28 |
| 4 | 356,14 |
| 5 | 420,12 |
| 6 | 374,04 |
| 7 | 393,42 |
| 8 | 399,29 |
| 9 | 373,26 |
| 10 | 396,14 |

Tabelle 6.13: Relativer Anstieg $\delta_i$ (vgl. Gleichung 6.6) der relativen Eigenwerte $\lambda'_1$ bis $\lambda'_{10}$ in Abhängigkeit vom Rauschen (für System II)

steigen die nicht signifikant von null verschiedenen relativen Eigenwerte durchschnittlich um etwa $3{,}9 \cdot 10^{4}$%. Diese unterschiedliche Rauschabhängigkeit wird beim Rauschzusatzverfahren zur Bestimmung der Anzahl der signifikant von null verschiedenen Eigenwerte, d.h. zur Bestimmung der Anzahl der in einem Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten ausgenutzt.

| Zusätzliches Rauschen [% transmission] | Λ | $\lambda'_1$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_2$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_3$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_4$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_5$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_6$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_7$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_8$ $\cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 188,81 | 7640,0 | 2288,0 | 60,75 | 1,031 | 0,7923 | 0,7513 | 0,6557 | 0,6334 |
| 0,20 | 188,78 | 7640,0 | 2288,0 | 60,76 | 1,010 | 0,8526 | 0,7231 | 0,6766 | 0,6535 |
| 0,25 | 188,87 | 7640,0 | 2288,0 | 60,85 | 1,031 | 0,8598 | 0,7621 | 0,7014 | 0,6731 |
| 0,333 | 188,81 | 7640,0 | 2287,0 | 60,83 | 1,083 | 0,8655 | 0,8405 | 0,7653 | 0,7401 |
| 0,40 | 189,12 | 7636,0 | 2290,0 | 61,19 | 1,167 | 0,9026 | 0,8805 | 0,8025 | 0,7660 |
| 0,50 | 189,60 | 7637,0 | 2288,0 | 61,26 | 1,330 | 0,9721 | 0,9361 | 0,8391 | 0,7933 |
| 0,60 | 189,20 | 7631,0 | 2292,0 | 61,33 | 1,330 | 1,1030 | 1,1152 | 1,0433 | 0,9778 |
| 0,7 | 188,80 | 7634,0 | 2287,0 | 61,36 | 1,206 | 1,2125 | 1,1677 | 1,0317 | 0,9804 |

| $\lambda'_{23}$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_{24}$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_{25}$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_{26}$ $\cdot 10^4$ | $\lambda'_{27}$ $\cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,2520 | 0,2302 | 0,2278 | 0,2147 | 0,1717 |
| 0,2628 | 0,2445 | [illegible] | 0,2054 | 0,1654 |
| 0,2688 | 0,2516 | [illegible] | 0,1913 | 0,1536 |
| 0,2825 | 0,2643 | 0,2500 | 0,1901 | 0,1520 |
| 0,3272 | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 0,3364 | [illegible] | [illegible] | 0,2064 | [illegible] |
| 0,3810 | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 0,4013 | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

Tabelle 6.14: Abhängigkeit der Summe aller Eigenwerte (Λ) und der relativen Eigenwerte ($\lambda'_i$) von der Größe des zusätzlichen Rauschens in der Meßwertmatrix (für System II)

Die Matrix $\underline{\underline{E}}$ des in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Dreikomponentensystems (mit einem zufälligen Fehler von 1% Transmission) wird zusätzlich verrauscht. Als Rauschamplituden des zusätzlichen Fehlers wurden 0,2% Transmission bis 0,75% Transmission gewählt. Die sich ergebenden $\lambda'_i$- und $\Lambda$-Werte sind Tabelle 6.14 zu entnehmen (es wurden nur die $\lambda'_i$ -Werte für i=1,2,...,8 und i=23,24,...,27) aufgeführt.

Geht man davon aus, daß die Anzahl der Komponenten wesentlich kleiner als 1 ist, kann angenommen werden, daß die kleinsten $\lambda'_i$ -Werte nur aufgrund des Rauschens ungleich null sind. Extrapoliert man diese Werte auf $\lambda'_i$ gleich null, so kann das Rauschen $\bar{s}_E$ der Matrix $\underline{\underline{E}}$ ermittelt werden. In Abbildung 6.15 ist diese Extrapolation graphisch dargestellt. Es ergeben sich für $\bar{s}_E$ die Werte in Tabelle 6.15.

| Nr. des Eigenwertes | $\bar{s}_E$ [% Transmission] |
|---|---|
| 23 | 1,0326 |
| 24 | 1,0928 |
| 25 | 1,0712 |
| 26 | 1,5900 |
| 27 | 1,1603 |

Tabelle 6.15: Aus der Rauschabhängigkeit der Eigenwerte Nr. 23 bis Nr. 27 ermitteltes Grundrauschen $\bar{s}_E$ für die MeGwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ von System II

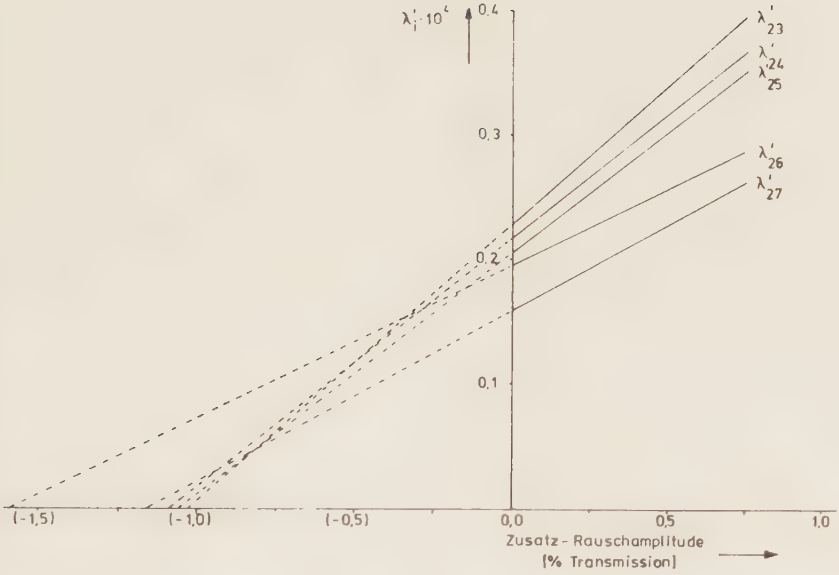


Abbildung 6.15: Abhängigkeit der relativen Eigenwerte Nr. 23 bis Nr. 27 von einem zusätzlichen Rauschen (System II) und Extrapolation auf das Grundrauschen der Meßwertmatrix (vgl. Tabelle 6.16)

Wendet man auf die ermittelten $\bar{s}_E$-Werte den Nalimov-Test (68) an, kann der Wert $\bar{s}_E = 1{,}5900$ (aus $\lambda'_{26}$) als Ausreißer eliminiert werden. Als Grundrauschen $\bar{s}_E$ für die Matrix $\underline{\underline{E}}$ erhält man 1,09% Transmission, vorgegeben war ein Grundrauschen von 1,0% Transmission.
Trägt man nun die Gesamtstreuung - die Gesamtstreuung setzt sich aus dem Grundrauschen von $\bar{s}_E$ und dem zusätzlichen Rauschen zusammen - gegen die $\lambda'_i$-Werte (für $i=1,2,\ldots,8$) aus Tabelle 6.14 auf und extrapoliert man auf eine Gesamtstreuung von null (vgl. Abbildung 6.16), so ergeben sich relative Eigenwerte $\lambda'_i$, die frei vom Einfluß des Rauschens der Matrix $\underline{\underline{E}}$ sein sollten. Wie Tabelle 6.16 zeigt, haben die von null nicht signifikant verschiedenen Eigenwerte ($\lambda'_4$ bis $\lambda'_8$) zwar auch jetzt noch nicht den Wert null, der Abstand zwischen dem dritten und vierten rel. Eigenwert wurde jedoch um den Faktor 2,5 auf 152 vergrößert.

### 6.2.3 Berechnung der Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen

Das in Abschnitt 6.2.1 beschriebene Dreikomponentensystem (System II) liefert die in Tabelle 6.17 aufgeführten Eigenvektoren $\underline{v}_i$ und die in Abbildung 6.17

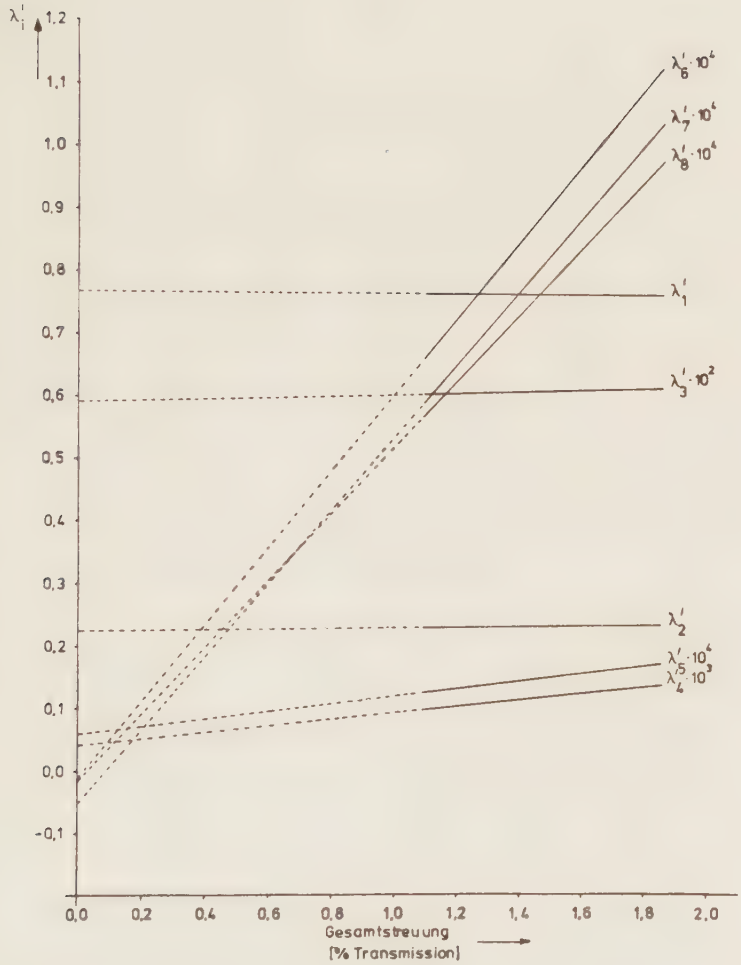


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der relativen Eigenwerte von der Gesamtstreuung der Meßwertmatrix
(----- Extrapolation auf Gesamtstreuung gleich null)

| Nr. des Eigenwertes | $\lambda'_i$ |
|---|---|
| 1 | 0,7655 |
| 2 | 0,2286 |
| 3 | $0{,}5890 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | $0{,}3870 \cdot 10^{-4}$ |
| 5 | $0{,}6020 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | $-0{,}7500 \cdot 10^{-6}$ |
| 7 | $-0{,}5140 \cdot 10^{-5}$ |
| 8 | $-0{,}1070 \cdot 10^{-5}$ |

Tabelle 6.16: Auf ein Rauschen $\bar{s}_E = 0$ extrapolierte Eigenwerte $\lambda'_i$

dargestellten Eigenvektoren ${}^i\underline{u}$. Es ist zu beachten, daß die Reihenfolge der Komponenten durch das benutzte Rechenprogramm gemäß ihres jeweiligen Gewichtes verändert wurde; der erste Eigenvektor entspricht der ersten Komponente, der zweite der dritten Komponente und der dritte der zweiten Komponente.

Wie schon in Abschnitt 5.2.1 dargestellt, sind Eigenvektoren Linearkombinationen der Zeilen bzw. Spalten der Konzentrations- bzw. Extinktionskoeffizientenmatrix. Wie anhand von Abbildung 6.17 bzw. Tabelle 6.17 deutlich zu erkennen ist, besteht der erste Eigenvektor ${}^1\underline{u}$ bzw. ${}^1\underline{v}$ nur aus Summen, während die nachfolgenden aus Summen und Differenzen bestehen.

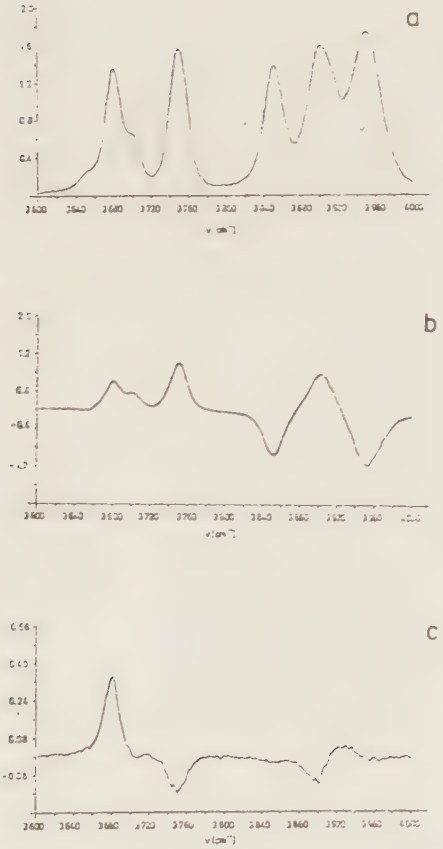


Abbildung 6.17: Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ (vgl. Abschnitt 5.2.1)
für System II
a) erste Komponente (1. Eigenvektor)
b) dritte Komponente (2. Eigenvektor)
c) zweite Komponente (3. Eigenvektor)

| Nr. der Probe | Eigenvektoren $\underline{v}_i$ | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 0,22311 | -0,34353 | -0,11670 |
| 2 | 0,21951 | -0,31143 | -0,10577 |
| 3 | 0,21406 | -0,28190 | -0,08176 |
| 4 | 0,21147 | -0,25231 | -0,06000 |
| 5 | 0,20890 | -0,22321 | -0,03689 |
| 6 | 0,20815 | -0,19477 | -0,02198 |
| 7 | 0,20520 | -0,16457 | 0,00696 |
| 8 | 0,20130 | -0,12989 | 0,01455 |
| 9 | 0,19914 | -0,10317 | 0,05101 |
| 10 | 0,19637 | -0,07211 | 0,06148 |
| 11 | 0,19385 | -0,04408 | 0,08378 |
| 12 | 0,18884 | -0,01432 | 0,09720 |
| 13 | 0,18764 | 0,01706 | 0,11147 |
| 14 | 0,18372 | 0,04655 | 0,14633 |
| 15 | 0,18273 | 0,07748 | 0,15839 |
| 16 | 0,17945 | 0,10575 | 0,18614 |
| 17 | 0,17578 | 0,13777 | 0,19494 |
| 18 | 0,17378 | 0,16486 | 0,22164 |
| 19 | 0,17121 | 0,18093 | 0,20790 |
| 20 | 0,16968 | 0,19353 | 0,23116 |
| 21 | 0,17209 | 0,19818 | 0,18725 |
| 22 | 0,17683 | 0,21071 | 0,06559 |
| 23 | 0,17772 | 0,21427 | -0,01025 |
| 24 | 0,18007 | 0,21783 | -0,09340 |
| 25 | 0,18729 | 0,23306 | -0,27018 |
| 26 | 0,19212 | 0,24226 | -0,43075 |
| 27 | 0,19954 | 0,25714 | -0,59654 |

Tabelle 6.17: Eigenvektoren $^{i}\underline{v}$ (vgl. Abschnitt 5.2.1) für System II

Das in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebene Iterationsverfahren liefert folgende $\underline{\underline{Q}}'$- bzw. $\underline{\underline{Q}}'^*$-Matrizen

$$\underline{\underline{Q}}' = \begin{pmatrix} 1,0000 & 0,6422 & 0,1237 \\ -1,6263 & 1,0000 & -0,0224 \\ -0,8004 & -3,2452 & 1,0000 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{Q}}'^* = \begin{pmatrix} 1,0000 & 0,8539 & 1,8658 \\ -0,8307 & 1,0000 & 0,8721 \\ -0,0272 & -1,3112 & 1,0000 \end{pmatrix} .$$

Daraus erhält man nach dem in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebenen Auswahlverfahren für die Eigenvektoren ${}^{i}\underline{u}$ als normierte Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}$:

$$\underline{\underline{Q}} = \begin{pmatrix} 1,0000 & 0,7680 & 0,6532 \\ -1,5398 & 1,0000 & 0,7553 \\ -0,5231 & -2,3051 & 1,0000 \end{pmatrix} .$$

Da die Gesamtkonzentrationen $c_{g,i}$ aller Komponenten für jede Probe gleich eins ist, kann die Normierung der Hauptdiagonalelemente der Matrix $\underline{\underline{Q}}$ beseitigt werden. Nach Gleichung 5.30 und 5.31 gilt:

$$\underline{\underline{V}} \cdot (\underline{\underline{Q}}^T)^{-1} \cdot \underline{s} = (\underline{1}) \qquad (6.6)$$

Dabei ist $\underline{s}$ ein Spaltenvektor, der Elemente enthält, die bewirken, daß die Zeilen der Produktmatrix $[\underline{V}\cdot(\underline{Q}^T)^{-1}]$ die jeweiligen Gesamtkonzentrationen $c_{g,i}$ für jede Probe ergeben. Nach Gleichung 5.33 kann aus der iterativ bestimmten normierten Rotationsmatrix $\underline{Q}$ und dem, die Normierungsfaktoren enthaltenden Spaltenvektor $\underline{s}$ die Matrix $\underline{Q}^o$ berechnet werden:

$$\underline{Q}^o = \underline{Q}\cdot\underline{S}^{-1}$$

$\underline{S}$ ist dabei eine Diagonalmatrix mit den Hauptdiagonalelementen $s_1$, $s_2$ und $s_3$

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} 4,5165 & 0,0000 & 0,0000 \\ 0,0000 & 3,8756 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,0000 & 3,8575 \end{pmatrix} .$$

Daraus ergibt sich für $\underline{Q}^o$:

$$\underline{Q}^o = \begin{pmatrix} 0,2214 & 0,1982 & 0,1693 \\ -0,3409 & 0,2580 & 0,1954 \\ -0,1158 & -0,5948 & 0,2592 \end{pmatrix} . \qquad (6.7)$$

Die mit Hilfe der Matrix $(\underline{Q}^{oT})^{-1}$ berechneten Konzentrationen, ihre Abweichungen von den vorgegebenen Konzentrationen, die Sollwertabweichungen $s_p$ für jede Probe, die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ für Proben und die Sollwertabweichung $s_K$ für jede Komponente sind in Tabelle 6.18 erfaßt.

| Nr. der Probe | Komponente | | | | | | Sollwert-abweichung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | |
| | c | Δc | c | Δc | c | Δc | $s_p \cdot 10^3$ |
| 1 | 1,008 | 0,058 | 0,000 | -0,145 | 0,000 | 0,357 | 5,3 |
| 2 | 0,941 | 0,041 | 0,061 | -0,110 | 0,014 | -0,210 | 4,7 |
| 3 | 0,887 | 0,031 | 0,108 | -0,054 | 0,057 | -0,141 | 4,0 |
| 4 | 0,832 | 0,032 | 0,156 | 0,006 | 0,098 | -0,089 | 3,8 |
| 5 | 0,779 | 0,029 | 0,212 | 0,062 | 0,133 | -0,057 | 3,4 |
| 6 | 0,731 | 0,030 | 0,264 | 0,085 | 0,171 | -0,115 | 10,3 |
| 7 | 0,673 | 0,021 | 0,320 | 0,105 | 0,207 | -0,145 | 14,7 |
| 8 | 0,608 | 0,008 | 0,381 | 0,148 | 0,246 | -0,158 | 15,7 |
| 9 | 0,558 | 0,008 | 0,446 | 0,158 | 0,285 | -0,200 | 19,8 |
| 10 | 0,507 | 0,007 | 0,490 | 0,214 | 0,312 | -0,212 | 21,4 |
| 11 | 0,445 | -0,001 | 0,548 | 0,246 | 0,341 | -0,240 | 24,3 |
| 12 | 0,391 | -0,010 | 0,601 | 0,281 | 0,378 | -0,228 | 23,5 |
| 13 | 0,338 | -0,014 | 0,650 | 0,289 | 0,395 | -0,274 | 22,2 |
| 14 | 0,278 | -0,022 | 0,701 | 0,338 | 0,416 | -0,315 | 32,8 |
| 15 | 0,229 | -0,025 | 0,750 | 0,380 | 0,437 | -0,325 | 34,5 |
| 16 | 0,170 | -0,030 | 0,800 | 0,398 | 0,462 | -0,412 | 40,8 |
| 17 | 0,119 | -0,040 | 0,851 | 0,417 | 0,487 | -0,372 | 39,5 |
| 18 | 0,061 | -0,035 | 0,905 | 0,406 | 0,515 | -0,406 | 42,9 |
| 19 | 0,000 | -0,026 | 0,958 | 0,437 | 0,545 | -0,352 | 41,2 |
| 20 | 0,005 | -0,045 | 0,981 | 0,457 | 0,559 | -0,427 | 44,2 |
| 21 | 0,000 | -0,040 | 0,918 | 0,427 | 0,582 | -0,380 | 40,8 |
| 22 | 0,000 | -0,000 | 0,877 | 0,327 | 0,626 | -0,272 | 26,2 |
| 23 | 0,000 | -0,000 | 0,842 | 0,257 | 0,674 | -0,211 | 23,8 |
| 24 | 0,000 | -0,047 | 0,885 | 0,180 | 0,709 | -0,147 | 18,5 |
| 25 | 0,000 | -0,048 | 0,929 | 0,123 | 0,748 | 0,045 | 9,2 |
| 26 | 0,000 | -0,041 | 0,968 | -0,014 | 0,804 | 0,104 | 12,5 |
| 27 | 0,000 | -0,048 | 0,000 | -0,200 | 1,000 | 0,000 | 27,9 |
| Standardabweichung $s_K \cdot 10^3$ | | 3,8 | | 27,6 | | 25,7 | $\bar{s}_p = 23,0 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 5.18: Durch Iteration berechnete Konzentrationen, Sollwertabweichungen $s_p$ für die Proben, ihre mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ und Sollwertabweichung $s_K$ für die Komponenten des Systems II

Trägt man die erhaltenen Konzentrationen gegen die vorgegebenen Werte auf (vgl. Abbildung 6.18), so erkennt man deutlich, daß die Konzentrationen der ersten Komponente durchweg befriedigend berechnet wurden. Dagegen sind die Abweichungen der Konzentrationen der anderen Komponenten von den jeweiligen Sollwerten beträchtlich. Auffällig ist besonders die Tatsache, daß die maximalen Konzentrationen jeder Komponente etwa bei 100%, die kleinsten bei 0% liegen. Daß die kleinsten Konzentrationen in der Größenordnung von 0% liegen, ergibt sich zwangsläufig aus dem Iterationsverfahren und dem Auswahlverfahren für die Matrix $\underline{Q}$:

1. Das Iterationsverfahren enthält die Bedingung, daß die kleinsten Werte der Matrix, die sich durch Multiplikation von $\underline{V}$ mit der normierten Rotationsmatrix ergibt (vgl. Gleichung 5.47), größer oder gleich einer kleinen negativen Zahl sein sollen.

2. Durch das Auswahlverfahren der Matrix $\underline{Q}$ aus den iterativ ermittelten Rotationsmatrizen $\underline{Q}'$ und $\underline{Q}'^*$ wird aus der durch die Iteration erhaltenen Lösungsmenge die Lösung ausgesucht, für die die Bedingungen 5.46 und 5.47 gerade erfüllt sind, d.h. man erhält also die kleinstmöglichen Konzentrationen und Extinktionen.

Eine obere Grenze für die größten Werte wird durch die Iterationsbedingungen nicht festgelegt.

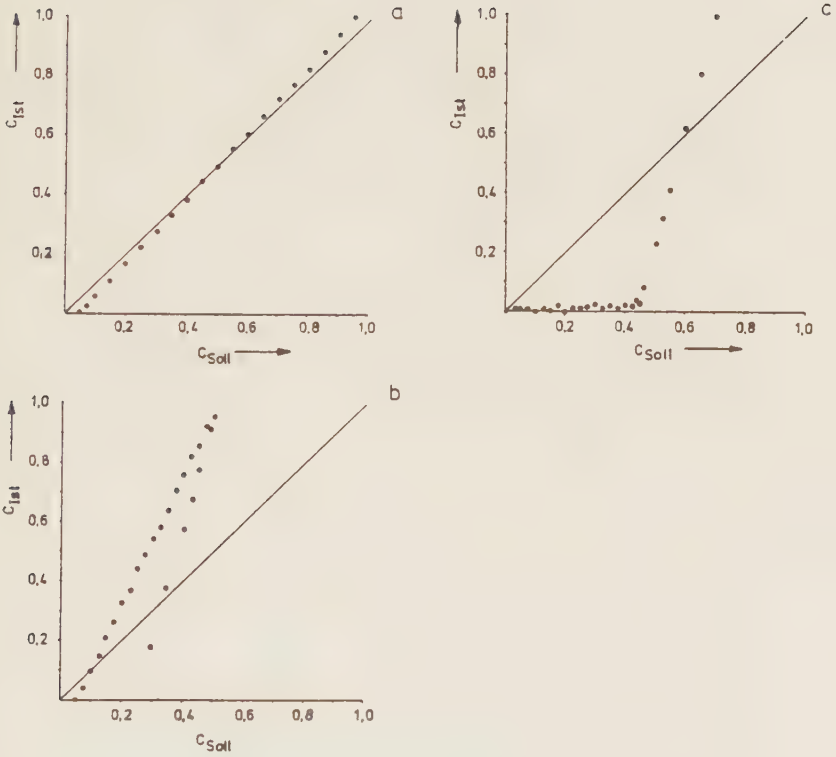


Abbildung 6.18: Soll- Istwertdiagramm für die durch Iteration berechneten Konzentrationen (vgl. Tabelle 6.18) für System II
a) erste Komponente
b) zweite Komponente
c) dritte Komponente

Vergleicht man die erhaltenen Sollwertabweichungen $s_K$ für die Komponenten mit den kleinsten vorkommenden Konzentrationen, stellt man fest, daß die Sollwertabweichung für die erste Komponente kleiner ist als deren niedrigste Konzentration. Bei den beiden anderen Komponenten sind die Sollwertabweichungen erheblich größer (vgl. Tabelle 6.19).

| Komponente<br>k | Sollwertabweichung<br>$s_K$ [ % ] | Kleinste vorkommende Konzentration der Komponente k<br>[ % ] |
|---|---|---|
| 1 | 3,6 | 5,0 |
| 2 | 27,6 | 4,9 |
| 3 | 26,1 | 0,1 |

Tabelle 6.19: Vergleich der Sollwertabweichungen der iterativ berechneten Konzentrationen mit den kleinsten vorkommenden Konzentrationen für System II

In Abbildung 6.19 sind die mit Hilfe der Rotationsmatrix $\underline{\underline{Q}}^{o}$ (vgl. Gleichung 6.7) berechneten Spektren der Reinkomponenten im Vergleich mit den vorgegebenen Spektren dargestellt. Dabei zeigt sich für das Spektrum der ersten Komponente eine gute Übereinstimmung. Als einzige deutliche Störung durch die Spektren der anderen Komponenten tritt die Bande 3680 $cm^{-1}$ in Erscheinung. Das Spektrum der dritten Komponente (es entspricht dem zweiten Eigenvektor) zeigt noch eine hinreichend gute Übereinstimmung mit dem vorgegebenen Spektrum, hier sind jedoch die Abweichungen vom vorgegebenen Spektrum schon deutlich sichtbar. Von Unterschieden in der Größe derjenigen Banden, die tatsächlich in das Spektrum gehören, abgesehen, fällt hier insbesondere die Bande bei 3680 $cm^{-1}$ als Störung auf. Am schlechtesten wird das Spektrum der zweiten Komponente berechnet. Hier treten als Störungen alle Banden der dritten Komponente auf.
Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß durch die Iteration allein die Konzentrationen und die Spektren der Komponenten nur näherungsweise erhalten werden. Die Fehler sind teilweise so groß, daß das Iterationsverfahren zur quantitativen Analyse nicht geeignet ist.

Wie schon erwähnt, liefert das Iterationsverfahren mit der durch die Ungleichungen 5.46 und 5.47 formulierten Zielfunktion keine eindeutige Lösung, sondern einen Lösungsbereich. In Abbildung 6.20 ist der resultierende

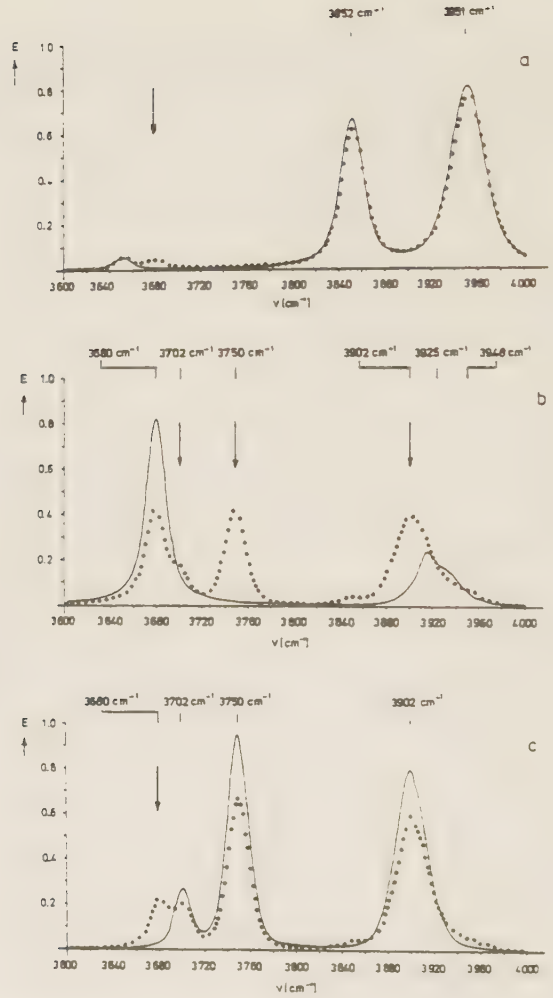


Abbildung 6.19: Durch Iteration berechnete Spektren der Reinkomponenten für System II

a) erste Komponente

b) zweite Komponente

c) dritte Komponente

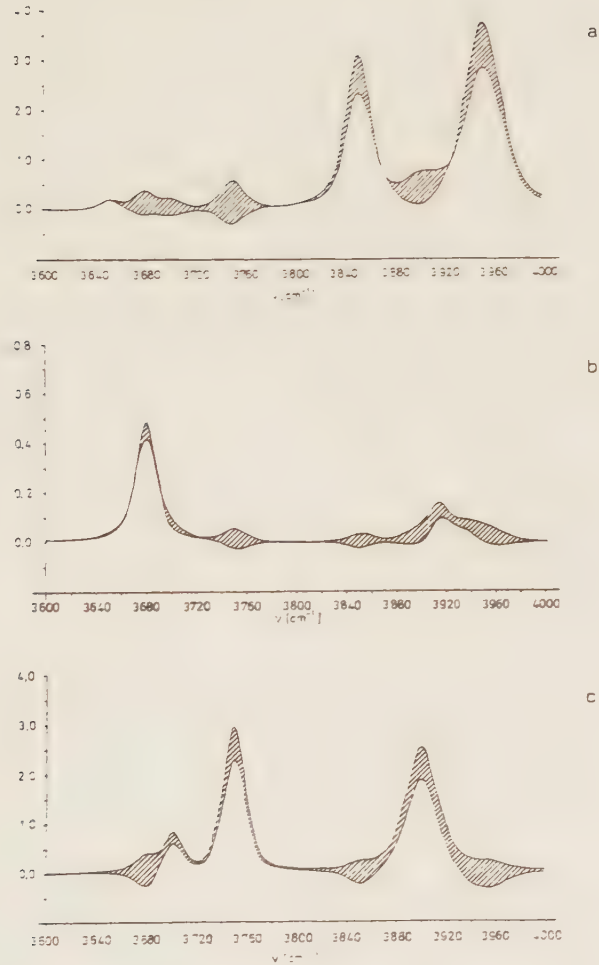


Abbildung 6.20: Lösungsbereiche für die Matrix $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ bei einem Fehler in den Elementen $Q_{ij}$ von ±20% mit $i \neq j$ ($Q_{ii}=1$) für System II

a) erste Komponente

b) zweite Komponente

c) dritte Komponente

Fehler für die Matrix $\underline{\underline{U}}'$ (vgl. Gleichung 5.29)

$$\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}} \qquad (5.29a)$$

dargestellt. Als Fehler wurde hierbei für jedes Element außerhalb der Hauptdiagonalen ±20% angenommen. Die Abbildung zeigt, daß die Störungen der einzelnen Spektren dadurch entstehen, daß an den Stellen, an denen die jeweils anderen Komponenten Banden in ihren Spektren haben, ebenfalls Banden - positive oder negative - entstehen.
Wegen der relativen großen Empfindlichkeit der Ergebnisse gegen Fehler in der Rotationsmatrix, soll im folgenden deren Richtigkeit untersucht werden.

Berechnet man aus den vorgegebenen Daten die richtige Rotationsmatrix, so erhält man

$$\underline{\underline{P}} = \begin{pmatrix} 0,22947 & 0,22694 & 0,11050 \\ -0,36488 & 0,35450 & 0,11063 \\ -0,21911 & -1,49400 & 1,83707 \end{pmatrix}$$

Eine Normierung der Hauptdiagonalelemente auf eins ergibt:

$$\begin{pmatrix} 1,00000 & 0,64016 & 0,06014 \\ -1,59013 & 1,00000 & 0,06022 \\ -0,95485 & -4,21434 & 1,00000 \end{pmatrix}$$

Vergleicht man diese auf eins normierte Rotationsmatrix mit der iterativ berechneten Matrix $\underline{Q}'$ (s.Seite 119), zeigt sich eine gute Übereinstimmung in den ersten beiden Spaltenvektoren und eine relativ schlechte im dritten Spaltenvektor. Berechnet man aus $\underline{P}$ die Matrix $(\underline{P}^T)^{-1}$ und normiert die Hauptdiagonalelemente der so erhaltenen Matrix auf eins, erhält man:

$$\begin{pmatrix} 1,00000 & 1,44939 & 3,79406 \\ -0,71276 & 1,00000 & 1,78552 \\ -0,01723 & -0,14740 & 1,00000 \end{pmatrix}$$

Ein Vergleich dieser Matrix mit $\underline{Q}'^*$ (s.Seite 119) zeigt, daß hier die Abweichungen größer sind als bei der Matrix $\underline{Q}'$. Dies ist verständlich, denn die kleinsten Extinktionen aller Reinkomponenten liegen unter 1% vom Maximalwert, die kleinsten Konzentrationen für die erste und dritte Komponente betragen aber über 5%.
Die Forderung, daß beide Bedingungen 5.46 und 5.47

$$\sum u_{ij} \cdot Q'_{jk} > -t \qquad (5.46)$$

$$\sum v_{ij} \cdot Q'^*_{jk} > -t' \qquad (5.47)$$

erfüllt sind, führt dazu, daß die Richtigkeit der Matrix $\underline{\underline{Q}}$ durch die schlechtere der Matrizen $\underline{\underline{Q}}'$ bzw. $\underline{\underline{Q}}'^*$ bestimmt wird. Da a priori nicht entschieden werden kann, welche von diesen beiden Matrizen die richtigere ist, ist es zweckmäßig, die Erfüllung beider Bedingungen 5.46 und 5.47 zu fordern; denn dadurch wird sichergestellt, daß sowohl Konzentrationen als auch Extinktionskoeffizienten physikalisch sinnvolle Werte annehmen.

Wie bereits erwähnt, führt eine nicht richtige Rotation der Eigenvektormatrix $\underline{\underline{U}}$ dazu, daß im Spektrum der einen Komponente Banden auch der anderen Komponenten auftreten. Könnten die Bandenparameter dieser Banden berechnet werden, dann ließen sich diese Banden eliminieren. Daher ist die Bandenkonturanalyse (vgl. Abschnitt 5.2.3) ein geeignetes Mittel, die iterativ erhaltene Rotationsmatrix zu korrigieren.

Im folgenden wird versucht, durch Anwendung der Bandenkonturanalyse (vgl. Kapitel 3) weitere Informationen über das vorliegende Mehrkomponentensystem zu gewinnen und damit den Grad seiner Unterbestimmung weiter zu reduzieren.

Mit Hilfe der Bandenkonturanalyse lassen sich die Bandenparameter wie z.B. die Lage des Bandenmaximums, Halbwertsbreite und Fläche der Banden der berechneten Extinktionskoeffizienten bestimmen. Führt

man für die Matrix $\underline{\underline{U}}'$ (vgl. Gleichung 5.29)

$$\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}} \qquad (5.29a)$$

eine Bandenkonturanalyse durch, erhält man die in Tabelle 6.20 wiedergegebenen Bandenmaxima und ihre relativen integralen Absorptionen für die jeweiligen Banden.

In Kapitel 4 wurde festgestellt, daß die Bandenkonturanalyse insbesondere für die Lagen der Bandenmaxima sehr genaue Ergebnisse liefert. Die Ergebnisse für die integralen Absorptionen sind zwar weniger genau, aber i.a. zumindest brauchbar. Die Eigenvektoren sind Linearkombinationen der Spalten der Extinktionskoeffizientenmatrix; daher enthalten in den meisten Fällen die iterativ berechneten Spektren zumindest noch Reste der Spektren der jeweils anderen Komponenten. Die berechneten Spektren enthalten also meist ziemlich viele Banden, im Extremfall treten in jedem Spektrum so viele Banden auf, wie alle Spektren zusammen aufweisen. Um Schwierigkeiten bei der Bandenzuordnung zu vermeiden, wird eine Vorauswahl getroffen. Jeder Komponente werden dabei höchstens so viele Banden zugeordnet, bis 95% der Gesamtfläche des Spektrums erreicht sind. Dadurch reduziert sich die Anzahl der Banden für jede Komponente erheblich. Geht man so vor, bleiben die in Tabelle 6.21 aufgeführten Banden übrig, dabei wurden

| Komponente | Lage des Banden-maximums $[cm^{-1}]$ | Relative integrale Absorption |
|---|---|---|
| 1 | 3951,4 | 169,4 |
| 1 | 3937,7 | 0,7 |
| 1 | 3902,0 | 0,6 |
| 1 | 3851,7 | 95,8 |
| 1 | 3750,1 | 0,0 |
| 1 | 3679,7 | 4,2 |
| 1 | 3651,5 | 4,0 |
| 2 | 3948,1 | 9,3 |
| 2 | 3925,4 | 15,0 |
| 2 | 3902,3 | 57,9 |
| 2 | 3851,9 | 5,3 |
| 2 | 3750,1 | 44,5 |
| 2 | 3701,6 | 9,0 |
| 2 | 3680,0 | 53,9 |
| 3 | 3951,0 | 1,6 |
| 3 | 3937,7 | 2,1 |
| 3 | 3901,5 | 101,6 |
| 3 | 3846,1 | - 0,4 |
| 3 | 3750,1 | 67,1 |
| 3 | 3702,4 | 17,4 |
| 3 | 3680,9 | 23,5 |

Tabelle 6.20: Durch Bandenkonturanalyse der berechneten Spektren $\underline{\underline{U}}'$ erhaltene Bandenlagen und integrale Absorptionen der einzelnen Banden für das System II

| Lage des Bandenmaximums [$cm^{-1}$] | Komponente | Relative integrale Absorption |
|---|---|---|
| 3951,4 | 1 | 169,4 |
| 3948,1 | 2 | 9,3 |
| 3925,4 | 2 | 15,0 |
| 3902,3 | 2 | 57,9 |
| 3901,5 | 3 | 101,6 |
| 3851,7 | 1 | 95,8 |
| 3750,1 | 2 | 44,5 |
| 3750,1 | 3 | 67,1 |
| 3702,4 | 3 | 17,4 |
| 3701,6 | 2 | 9,0 |
| 3680,0 | 2 | 53,9 |
| 3680,0 | 3 | 23,5 |

Tabelle 6.21: Durch Vorauswahl reduzierte Anzahl der in Tabelle 6.20 aufgeführten Banden und Zusammenfassung der Banden mit (fast) gleicher Bandenlage

dicht benachbarte Banden jeweils zu einer Gruppe zusammengefaßt. Die Bandenmaxima dieser Banden sind in Abbildung 6.19 markiert. Da die Abstände der Banden innerhalb einer solchen Gruppe relativ klein sind - im ungünstigsten Fall beträgt der Abstand weniger als zwei Meßpunkte - wird vorausgesetzt, daß es sich dabei jeweils nur um eine Bande handelt, die aufgrund unvollständiger Rotation der Eigenvektoren in mehreren Spektren erscheint. Ordnet man die in Tabelle 6.21 aufgeführten Banden nach dem in Abschnitt 5.2.2.3 beschriebenen Verfahren den verschiedenen Komponenten zu, erhält man für die Komponenten die in Tabelle 6.22 zusammengestellten Banden. Mit Hilfe der Bandenparameter dieser Banden kann eine Korrektur der iterativ ermittelten Rotationsmatrix durchgeführt werden. Dazu wird für die in Tabelle 6.23 aufgeführten Bereiche mit Hilfe der Bandenparameter der in Tabelle 6.22 stehenden Banden eine korrigierte Matrix $\underline{\underline{U}}''_R$ berechnet. Die einzelnen Spaltenvektoren von $\underline{\underline{U}}''_R$ enthalten nur noch die Banden, die den entsprechenden Komponenten zugeordnet wurden. Störungen in den Spektren durch die jeweils anderen Spektren wurden also beseitigt. Wählt man aus der Matrix $\underline{\underline{U}}$ die den Elementen der Matrix $\underline{\underline{U}}''_R$ entsprechenden Elemente aus, so erhält man eine Matrix $\underline{\underline{U}}_R$. Nach Gleichung 5.59 gilt:

| Komponente | Lage des Banden-maximums $[cm^{-1}]$ |
|---|---|
| 1 | 3951,4 |
| 1 | 3851,7 |
| 2 | 3925,4 |
| 2 | 3680,0 |
| 3 | 3901,5 |
| 3 | 3750,1 |
| 3 | 3702,4 |

Tabelle 6.22: Zuordnung der Banden (vgl. Tabelle 6.20) mit Hilfe der Bandenkonturanalyse für System II

| Lage des Bandenmaximums $[cm^{-1}]$ | Benutzter Bereich $[cm^{-1}]$ | |
|---|---|---|
| | von | bis |
| 3951,4 | 3954,0 | 3948,0 |
| 3925,4 | 3926,0 | 3924,0 |
| 3901,5 | 3908,0 | 3896,0 |
| 3851,0 | 3860,0 | 3842,0 |
| 3750,0 | 3756,0 | 3744,0 |
| 3702,2 | 3704,0 | 3700,0 |
| 3680,0 | 3684,0 | 3670,0 |

Tabelle 6.23: Bereiche zur Berechnung der korrigierten Matrix $\underline{\underline{U}}^m_R$

$$\underline{\underline{U}}''_R = \underline{\underline{U}}_R \cdot \underline{\underline{R}}^* \quad . \tag{5.59}$$

Aus der Gleichung 5.61 erhält man unter Berücksichtigung der Gesamtkonzentrationen für die verschiedenen Proben die Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ zur Transformation der Eigenvektormatrix $\underline{\underline{U}}$ in die Spektren der Reinkomponenten.

$$\underline{\underline{R}} = \begin{pmatrix} 0{,}2270 & 0{,}2235 & 0{,}1081 \\ -0{,}3637 & 0{,}3129 & 0{,}1122 \\ -0{,}2196 & -1{,}3452 & 1{,}9828 \end{pmatrix}$$

Die Extinktionskoeffizienten und die Konzentrationen der Komponenten lassen sich nach den Gleichungen 5.22 bzw. 5.23 berechnen. In Tabelle 6.24 sind die berechneten Konzentrationen und die Abweichungen von den vorgegebenen Werten $\underline{c}_i$ zusammengestellt. Trägt man wie in Abbildung 6.21 die berechneten Konzentrationen $c_{Ist}$ gegen die vorgegebenen Konzentrationen $c_{Soll}$ auf, stellt man eine erhebliche Verbesserung gegenüber den nur durch Iteration berechneten Konzentrationen (vgl. Abbildung 6.18) fest. Es zeigt sich, daß die Konzentrationen der ersten Komponente gut angenähert wurden, während die Ergebnisse für die zweite und dritte Komponente deutlich schlechter sind. Auffällig dabei ist, daß offensichtlich systematische Fehler vorliegen; denn alle Abweichungen der berechneten Konzentrationen

| Nr. der Probe | Komponente | | | | | | Sollwert-abweichung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | |
| | c | Δc | c | Δc | c | Δc | $s_p \cdot 10^2$ |
| 1 | 0,960 | 0,010 | 0,048 | -0,001 | 0,000 | -0,001 | 0,7 |
| 2 | 0,904 | 0,004 | 0,068 | -0,007 | 0,031 | 0,006 | 0,7 |
| 3 | 0,848 | -0,002 | 0,089 | -0,011 | 0,053 | 0,003 | 0,8 |
| 4 | 0,798 | -0,002 | 0,113 | -0,012 | 0,081 | 0,006 | 1,0 |
| 5 | 0,749 | -0,001 | 0,137 | -0,013 | 0,108 | 0,008 | 1,1 |
| 6 | 0,704 | 0,004 | 0,161 | -0,014 | 0,138 | 0,012 | 1,3 |
| 7 | 0,652 | 0,002 | 0,188 | -0,012 | 0,165 | 0,015 | 1,4 |
| 8 | 0,592 | -0,008 | 0,208 | -0,017 | 0,199 | 0,024 | 2,2 |
| 9 | 0,547 | -0,003 | 0,236 | -0,014 | 0,221 | 0,021 | 1,8 |
| 10 | 0,494 | -0,006 | 0,257 | -0,018 | 0,252 | 0,027 | 2,3 |
| 11 | 0,447 | -0,003 | 0,280 | -0,020 | 0,278 | 0,028 | 2,4 |
| 12 | 0,392 | -0,008 | 0,298 | -0,027 | 0,303 | 0,028 | 2,8 |
| 13 | 0,342 | -0,008 | 0,322 | -0,028 | 0,336 | 0,036 | 3,3 |
| 14 | 0,289 | -0,011 | 0,350 | -0,025 | 0,359 | 0,034 | 3,1 |
| 15 | 0,240 | -0,010 | 0,373 | -0,027 | 0,393 | 0,043 | 3,7 |
| 16 | 0,191 | -0,009 | 0,398 | -0,027 | 0,417 | 0,042 | 3,6 |
| 17 | 0,135 | -0,015 | 0,417 | -0,033 | 0,448 | 0,048 | 4,3 |
| 18 | 0,090 | -0,010 | 0,442 | -0,033 | 0,473 | 0,048 | 4,2 |
| 19 | 0,061 | -0,014 | 0,444 | -0,044 | 0,490 | 0,053 | 5,0 |
| 20 | 0,038 | -0,012 | 0,459 | -0,041 | 0,498 | 0,048 | 4,8 |
| 21 | 0,037 | -0,013 | 0,448 | -0,039 | 0,516 | 0,053 | 4,7 |
| 22 | 0,030 | -0,020 | 0,416 | -0,034 | 0,559 | 0,059 | 5,0 |
| 23 | 0,028 | -0,022 | 0,390 | -0,035 | 0,578 | 0,053 | 4,8 |
| 24 | 0,029 | -0,021 | 0,363 | -0,037 | 0,600 | 0,050 | 4,6 |
| 25 | 0,025 | -0,025 | 0,315 | -0,035 | 0,661 | 0,061 | 5,3 |
| 26 | 0,024 | -0,026 | 0,265 | -0,035 | 0,707 | 0,057 | 5,1 |
| 27 | 0,020 | -0,030 | 0,221 | -0,029 | 0,766 | 0,066 | 5,5 |
| Sollwert-abweichung $s_K \cdot 10^2$ | | 1,4 | | 2,8 | | 4,0 | $\bar{s}_p = 3,2 \cdot 10^{-2}$ |

Tabelle 6.24: Durch Iteration und anschließende Bandenkonturanalyse berechnete Konzentrationen, ihre Sollwertabweichungen $s_p$ für die Proben, ihre mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ und Sollwertabweichungen $s_K$ für die Komponenten des Systems II

von den entsprechenden vorgegebenen Konzentrationen sind für die zweite Komponente negativ, für die dritte Komponente positiv. Diese systematischen Fehler sind wahrscheinlich auf Fehler bei der Bandenkonturanalyse zurückzuführen. Die Bandenparameter sind nämlich fehlerbehaftet, da die aus den Eigenvektoren berechneten Spektren durch die Iteration nicht vollständig in die Spektren der Komponenten zerlegt werden konnten und daher immer noch Linearkombinationen der wahren Spektren sind und somit relativ viele, sich zum Teil auch stark überlagernde Banden enthalten. Eine falsche Bandenzuordnung ist auszuschließen, da in diesen Fällen negative Konzentrationen auftreten sollten.

Oft sind die relativen Fehler eines Verfahrens interessanter als die absoluten Fehler. Im vorliegenden Fall ergibt sich, daß der relative Fehler für die Konzentrationen der ersten Komponente abhängig von der Größe der vorgegebenen Konzentrationen ist. Die relativen Fehler der zweiten und dritten Komponente sind - von den Proben mit extrem kleinen Konzentrationen abgesehen - über den betrachteten Konzentrationsbereich konstant. In Abbildung 6.22a sind die relativen Fehler der drei Komponenten graphisch dargestellt. Die zugehörigen vorgegebenen Konzentrationen sind Abbildung 6.22b zu entnehmen. Zieht man zur Mittelwertbildung nur die Proben, deren Konzentrationen für

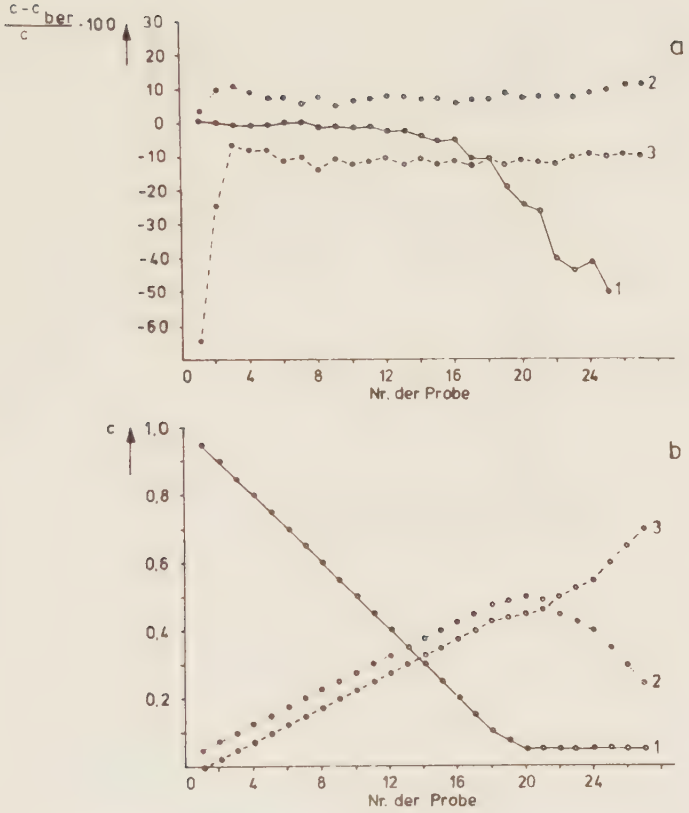


Abbildung 6.22: Relative Fehler und vorgegebene Konzentrationen für die drei Komponenten des Systems II

o—o—o—o—o erste Komponente (1)

o···o···o···o···o zweite Komponente (2)

o-o-o-o-o dritte Komponente (3)

jede Komponente $\geq 0{,}1$ ist, heran, ergeben sich die in Tabelle 6.25 zusammengefaßten mittleren relativen Fehler.

| Komponente | Relativer Fehler % |
|---|---|
| 1 | 2,5 |
| 2 | 7,7 |
| 3 | 10,8 |

Tabelle 6.25: Relative Fehler der Konzentrationen für das System II

Die berechneten Extinktionskoeffizienten sind Abbildung 6.23 zu entnehmen. Es ergeben sich für alle drei Komponenten zufriedenstellende Ergebnisse. Die Abweichungen der berechneten Spektren von den vorgegebenen Spektren sind zumindest teilweise auf das Rauschen der Meßwerte zurückzuführen; denn da die synthetischen Meßwerte mit einem konstanten Fehler in Transmission verrauscht wurden, ist selbstverständlich, daß sich dieser Fehler in Extinktion gerade in den Bandenmaxima auswirkt.

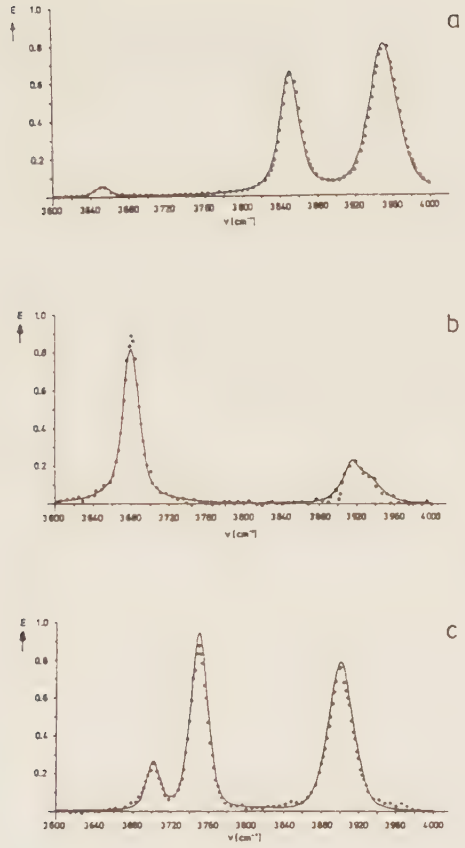


Abbildung 6.23: Durch Iteration und nachfolgende Bandenkonturanalyse berechnete Spektren (oooooo) der Reinkomponenten des Systems II und die vorgegebenen Spektren (———)

a) erste Komponente

b) zweite Komponente

c) dritte Komponente

### 6.2.4 Einfluß des Rauschens auf die berechneten Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten (System III)

Bei dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Dreikomponentensystem wurde ein Fehler von 1% für jeden Meßpunkt vorausgesetzt*. Dies ist eine realistische Annahme; denn das Rauschen der meisten Infrarot-Spektralphotometer liegt in der Größenordnung von 0,5%. Wird eine rechnerische Lösungsmittelkompensation durchgeführt, ergibt sich ein Rauschen von etwa $0{,}5\% \cdot \sqrt{2} = 0{,}7\%$. Wie gezeigt wurde, liefert die Eigenwertanalyse mit nachfolgender Iteration und Bandenkonturanalyse für ein Rauschen von 1% noch brauchbare Ergebnisse für Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten. Im folgenden sollen die Grenzen des Verfahrens, die durch die Streuung der Meßwerte gegeben sind, untersucht werden. Nicht behandelt wird der Einfluß systematischer Fehler.

Für den Einfluß des Rauschens in der Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ sind zwei gegenläufige Effekte zu erwarten:

1. Aufgrund der Linksmultiplikation von $\underline{\underline{E}}$ mit $\underline{\underline{E}}^T$ wird

---

*Alle Größenangaben bezüglich des Rauschens in diesem Abschnitt beziehen sich auf die Transmissionsskala (0%...100%).

bei der Berechnung der Eigenvektoren $^{i}\underline{v}$ ein Fehlerausgleich nach Gauß durchgeführt. Dieser Fehlerausgleich ist der Fehlerminimalisierung bei der Eichung oder Analyse bei überbestimmten Ein- oder Mehrkomponentensystemen gleich. Es ist also eine deutliche Verkleinerung der Fehler bei Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen zu erwarten. Ferner wird ein Fehlerausgleich auch durch die dem Iterationsverfahren folgende Bandenkonturanalyse unter Inkaufnahme aber von systematischen Fehlern, falls die Banden - wie das häufig der Fall ist - nicht exakt die Kontur des Modells besitzen, erreicht.

2. Da sich bei dem Iterationsverfahren die Elemente der Rotationsmatrix $\underline{Q}$ nur durch einzelne Zeilen der Matrizen $\underline{U}$ und $\underline{V}$ ergeben, ist zu erwarten, daß das Verfahren sehr empfindlich gegenüber Rauschen ist.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Ergebnisse für Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen bei dem in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebenen Iterationsverfahren wurden für das in Abschnitt 6.2.1 aufgeführte Dreikomponentensystem verschiedene Rauschamplituden angenommen. Um den Einfluß des Rauschens deutlich zu machen, wird im folgenden nur der Fall für ein Rauschen von 3%

diskutiert*. Die erhaltene Matrix $\underline{\underline{E}}$ wird der Faktorenanalyse und dem Iterationsverfahren unterworfen. Die sich dabei ergebenden Spektren sind in Abbildung 6.24 zusammen mit den bei einem Rauschen von 0% erhaltenen Extinktionskoeffizienten dargestellt.

Vom unterschiedlichen Maßstab für die Spektren der zweiten und dritten Komponente abgesehen, fällt auf, daß sie sich in der Lage der Banden nur wenig unterscheiden. Unterschiede bestehen jedoch in den Größenverhältnissen der Banden. Während im Spektrum der zweiten Komponente die größte Bande bei 3751 $cm^{-1}$ liegt, ist im Spektrum der dritten Komponente die größte Bande die bei 3680 $cm^{-1}$. Vergleicht man die für ein Rauschen von 3% berechneten Spektren mit den bei 0% berechneten Spektren, stellt man fest, daß im Spektrum der ersten Komponente die Bande von 3680 $cm^{-1}$ deutlich größer wurde und daß eine Bande bei 3750 $cm^{-1}$ auftritt, die bei einem Rauschen von 0% nicht feststellbar war. Im Spektrum der dritten Komponente verschieben sich die Größenverhältnisse der Banden bei 3680 $cm^{-1}$ und 3702 $cm^{-1}$. Während sie bei einem Rauschen von 0% etwa gleich große maximale Extinktionen aufweisen, tritt bei 3% Rauschen eine Vergrößerung der

---

*Im folgenden wird dieses Dreikomponentensystem, daß sich nur in der Größe der Rauschamplitude von System II unterscheidet, als System III bezeichnet.

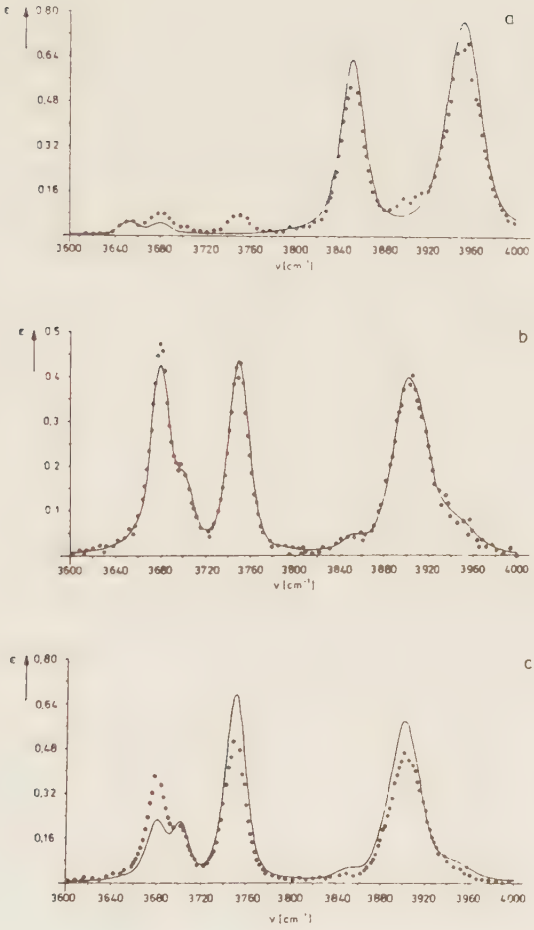


Abbildung 6.24: Durch Iteration berechnete Extinktionskoeffizienten für das System III bei einer Rauschamplitude von 3% (oooooo) und 0% (——) für die drei Komponenten
a) erste Komponente
b) zweite Komponente
c) dritte Komponente

Bande bei 3680 $cm^{-1}$ ein.

Führt man mit den Spaltenvektoren der Matrix $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ eine Bandenkonturanalyse durch, erhält man für die Spektren der einzelnen Komponenten die Banden in Tabelle 6.26. Trifft man eine Vorauswahl der Banden nach Abschnitt 6.1.3, ergeben sich die Werte in Tabelle 6.27.

Vergleicht man nun die Bandenlagen der Banden aus Tabelle 6.26 mit denen aus Tabelle 6.21, die die Banden mit ihren relativen integralen Absorptionen für ein Rauschen von 1% enthält, stellt man weitgehende Übereinstimmung fest. Nur die Bande bei 3914,8 $cm^{-1}$ für die dritte Komponente tritt neu auf. Ferner erhält man eine etwas größere Abweichung bei der Bande von 3928,7 $cm^{-1}$. Bei einem Rauschen von 1% wurde dafür 3925,4 $cm^{-1}$ gefunden. Alle anderen Bandenlagen stimmen mit denen bei 1% Rauschen gut überein.

Deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch in den integralen Absorptionen. Diese werden bei den großen Banden meist deutlich kleiner, während sie sich bei den kleinen nur wenig ändern. Ordnet man die bei gleicher Bandenlage jeweils größte Bande der entsprechenden Komponente zu, erhält man die in Tabelle 6.28 zusammengefaßte Bandenzuordnung. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten für das System II (vgl. Tabelle 6.22) zeigt die Unterschiede. Während bei einem Rauschen von 1% die Bande 3680 $cm^{-1}$ der zweiten Komponente

| Komponente | Lage des Bandenmaximums [$cm^{-1}$] | Relative integrale Absorption |
|---|---|---|
| 1 | 3951,8 | 142,5 |
| 1 | 3929,2 | 3,8 |
| 1 | 3903,0 | 15,2 |
| 1 | 3851,6 | 82,5 |
| 1 | 3750,4 | 8,4 |
| 1 | 3680,3 | 19,5 |
| 1 | 3650,6 | 2,0 |
| 2 | 3947,6 | 8,1 |
| 2 | 3928,7 | 9,6 |
| 2 | 3902,6 | 46,4 |
| 2 | 3851,1 | 4,5 |
| 2 | 3750,1 | 35,9 |
| 2 | 3701,4 | 6,9 |
| 2 | 3679,7 | 45,8 |
| 3 | 3945,0 | 4,3 |
| 3 | 3914,8 | 15,7 |
| 3 | 3901,7 | 76,1 |
| 3 | 3845,4 | 0,5 |
| 3 | 3750,1 | 58,8 |
| 3 | 3702,0 | 13,5 |
| 3 | 3680,2 | 49,2 |

Tabelle 6.26: Durch Bandenkonturanalyse der Spektren $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ ermittelte Banden für die Komponenten des Systems III

| Lage des Banden-maximums [$cm^{-1}$] | Komponente | Relative integrale Absorption |
|---|---|---|
| 3951,6 | 1 | 142,5 |
| 3947,6 | 2 | 8,1 |
| 3928,7 | 2 | 9,6 |
| 3914,8 | 3 | 15,7 |
| 3903,0 | 1 | 15,6 |
| 3902,6 | 2 | 46,4 |
| 3901,7 | 3 | 76,1 |
| 3851,6 | 1 | 82,5 |
| 3750,4 | 1 | 8,4 |
| 3750,1 | 2 | 35,9 |
| 3750,1 | 3 | 58,8 |
| 3702,0 | 3 | 13,5 |
| 3701,4 | 2 | 6,9 |
| 3680,3 | 1 | 19,5 |
| 3680,2 | 3 | 49,2 |
| 3679,7 | 2 | 45,8 |

Tabelle 6.27: Durch Vorauswahl reduzierte Anzahl der in Tabelle 6.26 aufgeführten Banden und Zusammenfassung der Banden mit (fast) gleicher Bandenlage

| Komponente | Lage des Banden-maximums [$cm^{-1}$] |
|---|---|
| 1 | 3951,6 |
| 1 | 3851,6 |
| 2 | 3928,7 |
| 3 | 3914,8 |
| 3 | 3901,7 |
| 3 | 3750,1 |
| 3 | 3702,0 |
| 3 | 3680,2 |

Tabelle 6.28: Zuordnung der durch Banden-konturanalyse ermittelten Banden zu den Komponenten 1,2 und 3 für System III

zugeordnet wurde, wird sie nun der dritten Komponente zugeordnet. Ferner erhält man für die dritte Komponente eine neue Bande bei 3914,8 $cm^{-1}$.
Berechnet man unter Berücksichtigung dieser Bandenzuordnung die Rotationsmatrix, erhält man daraus die Konzentrationen in Tabelle 6.29 (es wurden hierbei die in Tabelle 6.23 aufgeführten Spektralbereiche verwendet). Da hier deutlich negative Konzentrationen vorkommen, kann geschlossen werden, daß die Bandenzuordnung nicht richtig vorgenommen wurde (vgl. Abschnitt 6.2.5). Zweifelhaft war die Zuordnung der Bande bei 3680 $cm^{-1}$, da sie in zwei Spektren mit fast gleicher Größe auftritt. Ordnet man diese Bande nicht der dritten, sondern der zweiten Komponente zu, ergeben sich vollkommen andere Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten. Die Konzentrationen und ihre Sollwertabweichungen sind in Tabelle 6.30 zusammengefaßt. Die berechneten und vorgegebenen Extinktionskoeffizienten sind in Abbildung 6.25 dargestellt.
Vergleicht man die Sollwertabweichungen $s_p$ für die einzelnen Proben mit denen aus Tabelle 6.24, ergibt sich, daß die Sollwertabweichungen für ein Rauschen der Meßwerte von 3% ungefähr doppelt so groß sind wie die für ein Rauschen von 1%. Die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ hat sich fast genau verdoppelt; sie ist von 3,2% auf 6,3% angestiegen. Die Sollwertabweichungen $s_k$ für die Komponenten sind ebenfalls deutlich

| Nr. der Probe | Komponente | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 1,202 | -0,472 | 0,293 |
| 2 | 1,081 | -0,385 | 0,304 |
| 3 | 1,090 | -0,508 | 0,389 |
| 4 | 1,081 | -0,580 | 0,473 |
| 5 | 1,111 | -0,722 | 0,583 |
| 6 | 1,110 | -0,783 | 0,673 |
| 7 | 1,134 | -0,826 | 0,807 |
| 8 | 0,987 | -0,751 | 0,779 |
| 9 | 1,112 | -1,116 | 1,005 |
| 10 | 1,017 | -1,013 | 1,009 |
| 11 | 1,023 | -1,096 | 1,089 |
| 12 | 0,921 | -1,021 | 1,078 |
| 13 | 0,867 | -1,005 | 1,138 |
| 14 | 0,974 | -1,317 | 1,336 |
| 15 | 0,915 | -1,284 | 1,389 |
| 16 | 0,980 | -1,498 | 1,534 |
| 17 | 0,822 | -1,313 | 1,489 |
| 18 | 0,996 | -1,517 | 1,637 |
| 19 | 0,642 | -1,097 | 1,438 |
| 20 | 0,788 | -1,410 | 1,608 |
| 21 | 0,855 | -1,155 | 1,502 |
| 22 | 0,280 | -0,459 | 1,196 |
| 23 | 0,078 | -0,075 | 0,983 |
| 24 | -0,145 | 0,368 | 0,755 |
| 25 | -0,711 | 1,449 | 0,262 |
| 26 | -1,131 | 0,227 | -0,148 |
| 27 | -1,685 | 3,291 | -0,607 |

Tabelle 6.29: Durch Iteration mit nachfolgender Bandenkonturanalyse berechnete Konzentrationen der Komponenten 1,2 und 3 für System III

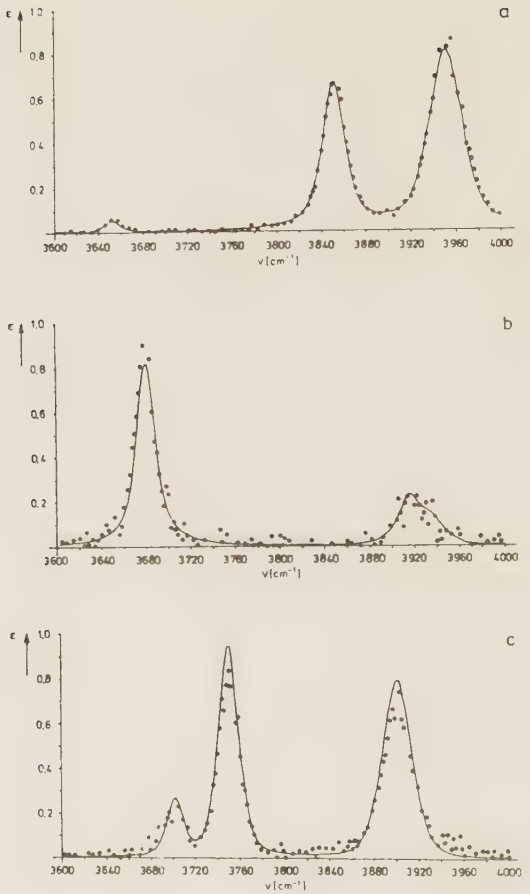


Abbildung 6.25: Durch Iteration und nachfolgende Bandenkonturanalyse bei richtiger Bandenzuordnung (vgl. Text) berechnete Extinktionskoeffizienten für System III bei einer Rauschamplitude von 3% (oooooo) und 0% (———) für die drei Komponenten
a) erste Komponente
b) zweite Komponente
c) dritte Komponente

angestiegen. Für die zweite und dritte Komponente ist sie ungefähr um den Faktor 2 gestiegen, für die erste nur um den Faktor 1,4 (vgl. Tabelle 6.31).

| Rauschamplitude [% Transmission] | Sollwertabweichungen | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $s_1$ | $s_2$ | $s_3$ | $\bar{s}_p$ |
| 1 | 1,4 | 2,8 | 4,0 | 3,2 |
| 3 | 1,9 | 6,3 | 7,8 | 6,3 |

Tabelle 6.31: Sollwertabweichungen $s_k$ für die Komponenten und mittlere Sollwertabweichungen $\bar{s}_p$ für die Proben des Systems II (1% Rauschen) und des Systems III (3% Rauschen)

Ein Vergleich der in Abbildung 6.25 dargestellten berechneten Extinktionskoeffizienten mit den rauschfreien, vorgegebenen Extinktionskoeffizienten, zeigt, daß - ebenso wie in der Konzentrationsebene - auch in der Extinktionsebene der Fehler deutlich ist. Zwar stimmt das Spektrum der ersten Komponente mit dem vorgegebenen gut überein, aber das Spektrum der dritten Komponente, insbesondere das der zweiten Komponente, wird nur stark fehlerbehaftet berechnet. Dies ist im wesentlichen auf zwei Gründe zurückzuführen:

1. Der Rauschanteil von Eigenvektoren eines Systems fällt mit zunehmender Größe des zugehörigen Eigenwertes, d.h. der erste Eigenvektor enthält weniger Rauschanteile als der zweite, der wiederum weniger als der dritte u.s.w., sofern man die zu den Eigenvektoren gehörenden Eigenwerte der Größe nach ordnet. Im vorliegenden Fall wurde aufgrund des Gewichtes der Komponenten der zweite Eigenvektor der dritten Komponente und der dritte Eigenvektor der zweiten Komponente zugeordnet, dadurch muß das berechnete Spektrum der zweiten Komponente den größten Rauschanteil enthalten. In der Tat fällt auf, daß das Spektrum der ersten Komponente - bedenkt man, daß die Meßwertmatrix ein Rauschen von 3% enthält - sehr gut geglättet aussieht. Die Spektren der beiden anderen Komponenten, besonders das der zweiten Komponente, enthalten ein deutlich größeres Rauschen.
2. Wie schon erwähnt, ändern sich die Größenverhältnisse der Banden in den Spektren $\underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}^{o}$. Dadurch treten Probleme bei der Bandenzuordnung auf. In gravierenden Fällen kommen dabei, wie das Beispiel der falschen Zuordnung der Bande bei 3680 $cm^{-1}$ zeigt, große negative Konzentrationen vor. Trifft man für kleine Banden eine falsche Zuordnung, fällt dies i.a. nicht auf.

   Bei den in Tabelle 6.30 aufgeführten Konzentrationen

und den in Abbildung 6.25 dargestellten Extinktionskoeffizienten wurde die Bande bei 3914,8 $cm^{-1}$ fälschlicherweise der dritten Komponente zugeordnet. Da es jedoch für deren richtige Zuordnung keine Anhaltspunkte gibt, wurden die Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten mit dieser Zuordnung berechnet.

Um zu untersuchen, inwieweit die größeren Sollwertabweichungen auf die falsche Bandenzuordnung der Bande mit einem Maximum bei 3914,8 $cm^{-1}$ zurückzuführen ist, wurden die Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten erneut berechnet, diesmal jedoch mit richtiger Bandenzuordnung. Für die erste Komponente wurden die Banden bei 3951,6 $cm^{-1}$ und 3851,6 $cm^{-1}$, für die zweite Komponente die bei 3928,7 $cm^{-1}$ und 3679,7 $cm^{-1}$ und für die dritte Komponente die Bande bei 3901,7 $cm^{-1}$, 3750,1 $cm^{-1}$ und 3702 $cm^{-1}$. Die Bande bei 3914,8 $cm^{-1}$ wurde, obwohl sie eigentlich zum Spektrum der zweiten Komponente gehört, hier nicht berücksichtigt, da die Bandenkonturanalyse diese Bande nicht als Ergebnis liefert.

Die mit dieser Bandenzuordnung berechneten Konzentrationen und ihre Sollwertabweichungen sind in Tabelle 6.32 enthalten. Vergleicht man diese Sollwertabweichungen mit denen aus Tabelle 6.31, wird deutlich, daß die Vergrößerung des Fehlers, der sich bei großem Rauschen in den Meßwerten ergibt, im wesentlichen auf

eine falsche Bandenzuordnung zurückzuführen ist. Das bedeutet also, daß in Fällen, in denen eine Bandenzuordnung nicht eindeutig möglich ist, es günstiger ist, weitere Banden bei der Zuordnung nicht zu berücksichtigen, als u.U. eine falsche Zuordnung zu treffen.

### 6.2.5 Probleme bei der Bandenzuordnung

Ein wesentliches Problem bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten und der Konzentrationen besteht in der richtigen Bandenzuordnung.
Führt man nach Abschnitt 5.2.2.3 eine Bandenzuordnung für die durch Bandenkonturanalyse erhaltenen Banden (vgl. Tabelle 6.20) für System II durch, so ist das Ergebnis eindeutig. Man erhält die in Tabelle 6.22 zusammengefaßte Bandenzuordnung. Trotzdem soll im folgenden untersucht werden, ob bzw. wie eine falsche Bandenzuordnung erkannt und verhindert werden kann.
Dazu wurden die in Tabelle 6.33 aufgeführten Bandenzuordnungen vorgenommen. Die unter a aufgeführte Bandenzuordnung ist die richtige. Es zeigt sich, daß die richtige Zuordnung nicht zwangsläufig auch die geringsten Sollwertabweichungen liefern muß. Die Zuordnung b, bei der die Bande von 3702 $cm^{-1}$ fälschlicherweise statt der dritten der zweiten Komponente zugeordnet wurde, liefert für die Sollwertabweichungen der zweiten und dritten Komponente und für die mittlere Sollwertabweichung für die Proben deutlich geringere Werte als die richtige Bandenzuordnung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Bande von 3680 $cm^{-1}$ bei

| | Bandenzuordnung für die Komponenten | | | Sollwertabweichungen $s_K \cdot 10^2$ für die Komponenten | | | Mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p \cdot 10^2$ für die Proben |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | |
| a | 3951<br>3852 | 3925<br>3680 | 3902<br>3750<br>3702 | 1,4 | 4,0 | 2,8 | 3,2 |
| b | 3951<br>3852 | 3925<br>3702<br>3680 | 3902<br>3750 | 1,4 | 2,6 | 1,7 | 1,4 |
| c | 3951<br>3852 | 3925 | 3902<br>3750<br>3702<br>3680 | 208 | 251 | 458 | 352 |
| d | 3951<br>3852 | 3925<br>3750<br>3680 | 3902<br>3702 | 4,8 | 10,4 | 9,4 | 8,4 |
| e | 3951<br>3852 | 3925<br>3902<br>3680 | 3750<br>3702 | 1,4 | 15,8 | 14,9 | 13,8 |

Tabelle 6.33: Verschiedene Bandenzuordnungen und die sich dabei ergebenen Sollwertabweichungen $s_K$ für die Komponenten und die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ für die Proben

der zweiten Komponente unter Annahme der Bandenzuordnung a zu niedrig berechnet wurde (vgl. Abbildung 6.23). Durch Hinzunahme einer weiteren Bande wird der aus den Bandenparametern berechnete Extinktionswert an der Stelle 3680 $cm^{-1}$ größer, so daß sich als Ergebnis ein kleinerer Fehler bei dieser Bande ergibt. Da für die zweite Komponente diese Bande die wichtigste ist, resultiert daraus ein geringerer Gesamtfehler. Bei der in Tabelle 6.26 unter c aufgeführten Bandenzuordnung ergeben sich deutlich negative Konzentrationswerte. Daher kann diese Zuordnung ausgeschlossen werden. Ebenso ergeben die Zuordnungen d und e negative Konzentrationswerte. In diesen beiden Fällen sind sie jedoch betragsmäßig kleiner als bei der Zuordnung c. In allen in Tabelle 6.33 aufgeführten Bandenzuordnungen zeigt sich, daß, wenn eine Bande einer falschen Komponente zugeordnet wurde, diese Bande trotzdem, wenn auch mit geringer Intensität, im Spektrum ihrer zugehörigen Komponente auftritt. Dies zeigt sich in den Abbildungen 6.26 bis 6.28, in denen die zweite und dritte Komponente für die Bandenzuordnungen c bis e aus Tabelle 6.33 dargestellt sind. Bei der Bandenzuordnung c wurde die relativ große Bande von 3702 $cm^{-1}$ statt der dritten der zweiten Komponente zugeordnet. Das Resultat ist eine völlig falsche Rotation der Eigenvektormatrix $\underline{\underline{U}}$. Besonders deutlich wird dieser Effekt beim Spektrum der zweiten Komponente (vgl. Abbildung

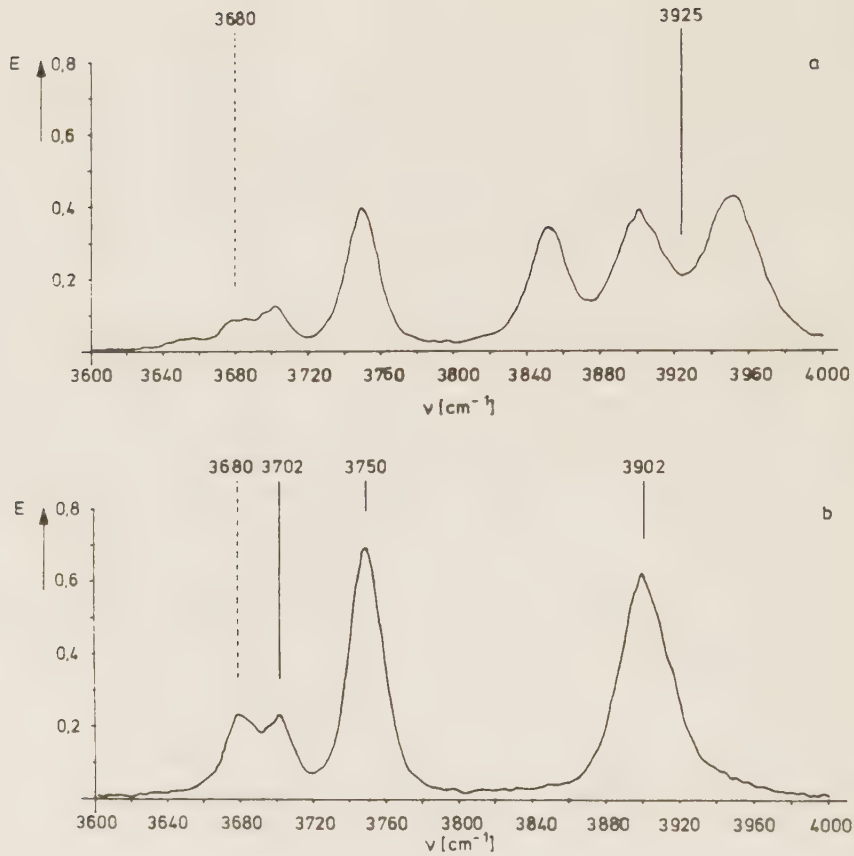


Abbildung 6.26: Durch Iteration und nachfolgende Korrektur durch Bandenkonturanalyse berechnete Spektren unter Annahme der in Tabelle 6.33 unter c aufgeführten Bandenzuordnung
(-----) falsch zugeordnete Banden
(———) richtig zugeordnete Banden
a) zweite Komponente
b) dritte Komponente

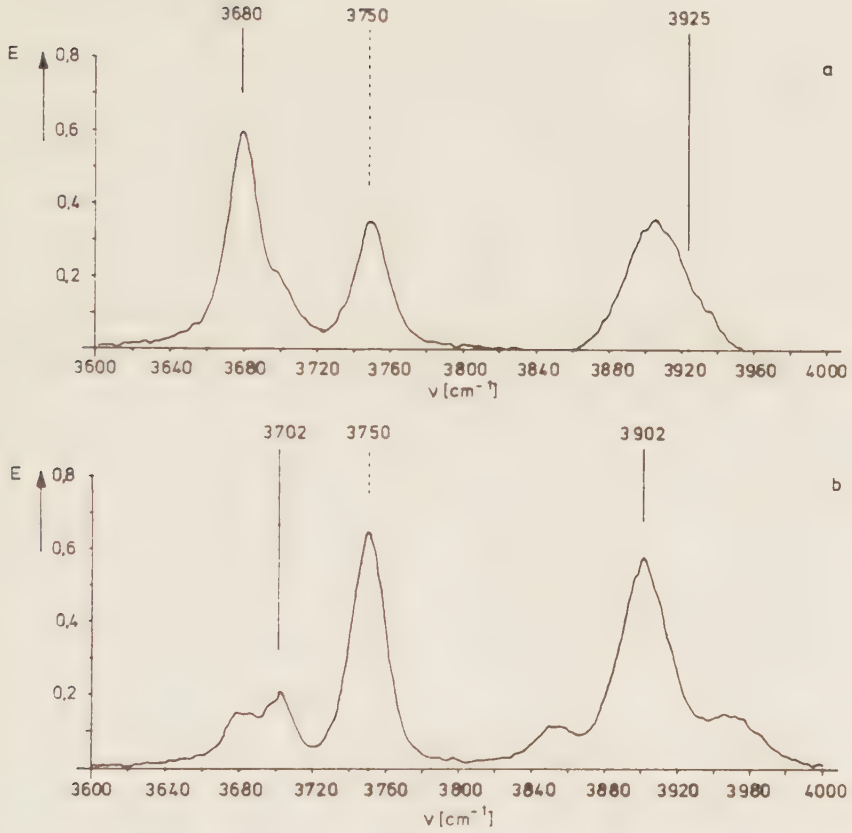


Abbildung 6.27: Durch Iteration und nachfolgende Korrektur durch Bandenkonturanalyse berechnete Spektren unter Annahme der in Tabelle 6.33 unter d aufgeführten Bandenzuordnung
(-----) falsch zugeordnete Banden
(———) richtig zugeordnete Banden
a) zweite Komponente
b) dritte Komponente

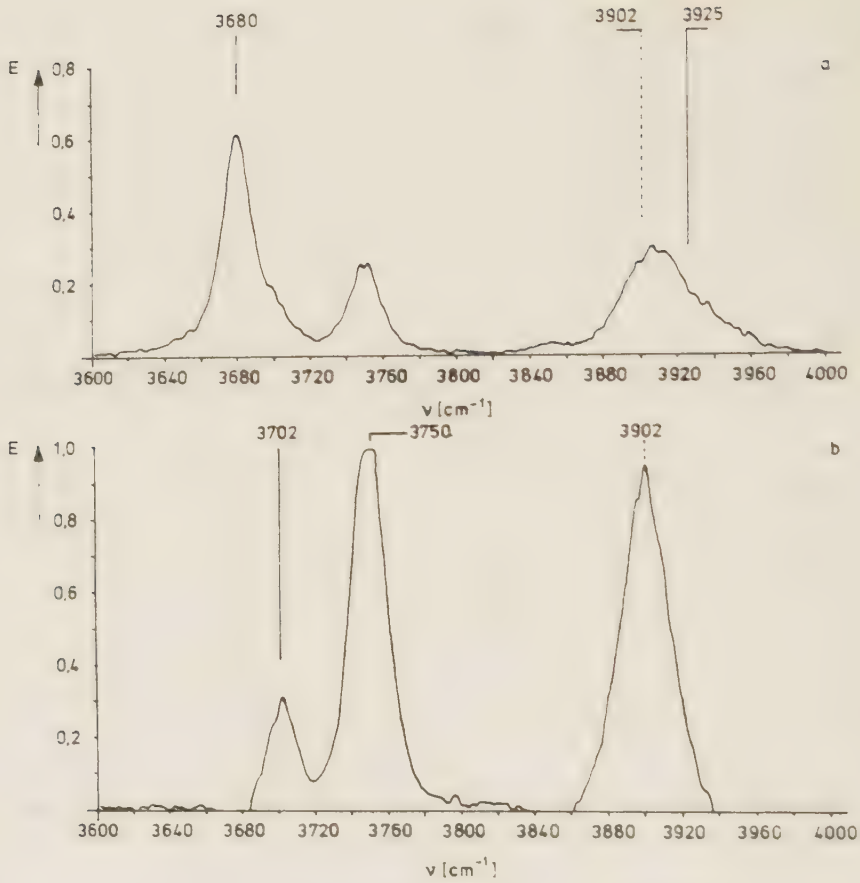


Abbildung 6.28: Durch Iteration und nachfolgende Korrektur durch Bandenkonturanalyse berechnete Spektren unter Annahme der in Tabelle 6.33 unter e aufgeführten Bandenzuordnung
(-----) falsch zugeordnete Banden
(———) richtig zugeordnete Banden
a) zweite Komponente
b) dritte Komponente

6.26). Im Vergleich zu den nur durch Iteration berechneten Spektren zeigt sich für die Bandenzuordnung c eine deutliche Verschlechterung. Bei der Zuordnung d wurde die Bande bei 3902 $cm^{-1}$ falsch zugeordnet. Die berechneten Spektren für die zweite und dritte Komponente sind in Abbildung 6.27 dargestellt. Auch hier erkennt man die falsche Bandenzuordnung daran, daß einige Banden in Spektren in Erscheinung treten, in denen sie nach der getroffenen Bandenzuordnung nicht auftreten sollten. Dasselbe gilt auch für die Zuordnung e, deren Resultat in Abbildung 6.28 dargestellt ist.

Aus diesen Befunden folgt:

1. Eine falsche Bandenzuordnung von sehr großen Banden ergibt deutlich negative Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten.
2. Eine falsche Zuordnung kleinerer Banden erkennt man daran, daß diese Banden auch im Spektrum einer anderen Komponente sichtbar werden. Die Anzahl der Banden pro Spektrum wird hier also im Vergleich zum iterativ berechneten Spektrum nicht oder nur wenig verringert.

## 6.3 Anwendung der Faktorenanalyse auf ein gemessenes Dreikomponentensystem (System IV)

### 6.3.1 Beschreibung des untersuchten Systems

Die Wirksamkeit der Faktorenanalyse in Kombination mit der Bandenkonturanalyse (vgl. Kapitel 3) zur Bestimmung von Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten aus der Meßwertmatrix ist in Abschnitt 6.2 durch Anwendung auf ein synthetisches Dreikomponentensystem nachgewiesen worden. Im folgenden soll ein experimentell gemessenes System untersucht werden. Als Beispiel wurde ein o-, m- und p-Xylolsystem* mit n=300 Meßstellen im Spektralbereich von 839,7 $cm^{-1}$ bis 710,1 $cm^{-1}$ und l=27 Proben gewählt. Die Schichtdicke d betrug für alle Proben 0,00962 cm. Aus den durch Einwaage bestimmten Konzentrationen und der Meßwertmatrix wurden durch Gaußsche Fehlerminimalisierung die optimalen Konzentrationen (vgl. Tabelle 6.34) und Extinktionskoeffizienten der Komponenten (vgl. Abbildung 6.29) berechnet. Im folgenden wird dieses Xylolsystem als System IV bezeichnet.

---

*Ich danke Herrn Dr. P.Zinn für das Überlassen der Meßwerte.

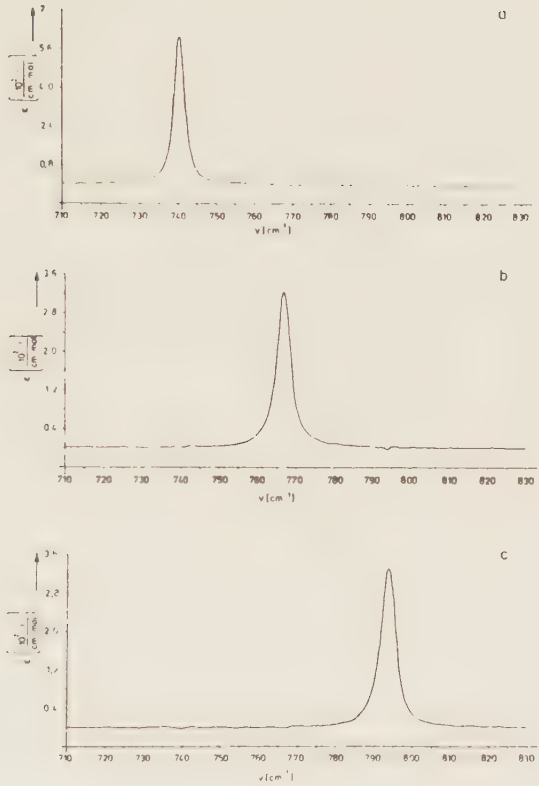


Abbildung 6.29: Extinktionskoeffizienten der Komponenten von System IV
a) erste Komponente (o-Xylol)
b) zweite Komponente (m-Xylol)
c) dritte Komponente (p-Xylol)

| Nr. der Probe | Konzentration c [mol/l] | | |
|---|---|---|---|
| | $c_1$ | $c_2$ | $c_3$ |
| 1 | 0,1199 | 0,2578 | 0,2541 |
| 2 | 0,0648 | 0,1138 | 0,1248 |
| 3 | 0,0125 | 0,0235 | 0,0237 |
| 4 | 0,1290 | 0,2308 | 0,1269 |
| 5 | 0,1285 | 0,2641 | 0,0274 |
| 6 | 0,1301 | 0,1266 | 0,2575 |
| 7 | 0,1287 | 0,0272 | 0,2568 |
| 8 | 0,0653 | 0,2642 | 0,2613 |
| 9 | 0,0147 | 0,2529 | 0,2661 |
| 10 | 0,1304 | 0,1292 | 0,1244 |
| 11 | 0,1294 | 0,1267 | 0,0266 |
| 12 | 0,1289 | 0,0270 | 0,1295 |
| 13 | 0,1296 | 0,0261 | 0,0259 |
| 14 | 0,0643 | 0,2589 | 0,1249 |
| 15 | 0,0648 | 0,2554 | 0,0263 |
| 16 | 0,0139 | 0,2542 | 0,1254 |
| 17 | 0,0141 | 0,2566 | 0,0256 |
| 18 | 0,0653 | 0,1275 | 0,2558 |
| 19 | 0,0635 | 0,0267 | 0,2574 |
| 20 | 0,0137 | 0,1279 | 0,2518 |
| 21 | 0,0136 | 0,0248 | 0,2603 |
| 22 | 0,0653 | 0,1261 | 0,0264 |
| 23 | 0,0646 | 0,0257 | 0,1251 |
| 24 | 0,0135 | 0,1267 | 0,1278 |
| 25 | 0,0652 | 0,0251 | 0,0256 |
| 26 | 0,0138 | 0,1258 | 0,0252 |
| 27 | 0,0140 | 0,0252 | 0,1253 |

Tabelle 6.34: Konzentrationen des Xylolsystems (IV)

Komponente 1: o-Xylol

" 2: m-Xylol

" 3: p-Xylol

### 6.3.2 Berechnung der Anzahl der Komponenten

Eine Auftragung der Logarithmen der relativen Eigenwerte $\lambda'_i$ gegen i zeigt deutlich die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Anzahl der in dem System enthaltenen Komponenten (vgl. Abbildung 6.30, Kurve 1). Der vierte relative Eigenwert liegt zwar beträchtlich (ungefähr um den Faktor 250) unterhalb des dritten Eigenwertes, er hebt sich jedoch immer noch deutlich (ungefähr um den Faktor 10) von den nachfolgenden relativen Eigenvektoren $\lambda'_5$, $\lambda'_6$,..., $\lambda'_{27}$ ab.
Die IND-Funktion liefert, wie Abbildung 6.31 zu entnehmen ist, ein Minimum bei m=4. Dies würde also auf ein Vierkomponentensystem hinweisen.
Auch das Rauschzusatzverfahren liefert kein befriedigendes Ergebnis. Tabelle 6.35, in der die relativen Eigenwerte mit und ohne Extrapolation auf ein Rauschen von R=0% aufgeführt sind, zeigt, daß erst die relativen Eigenwerte $\lambda'_5$ deutlich rauschabhängig sind. Die Rauschabhängigkeit dieser relativen Eigenwerte äußert sich in einer Abnahme ihrer Größe um etwa 50% bis 100% bei der Extrapolation. Dagegen ändern sich die ersten drei relativen Eigenwerte - wenn überhaupt - nur um weniger als $0{,}5\,^0/_{00}$. $\lambda'_4$ nimmt eine Sonderstellung ein; seine Änderung in Abhängigkeit des Rauschens beträgt etwa 3%. Eine Auftragung der auf ein

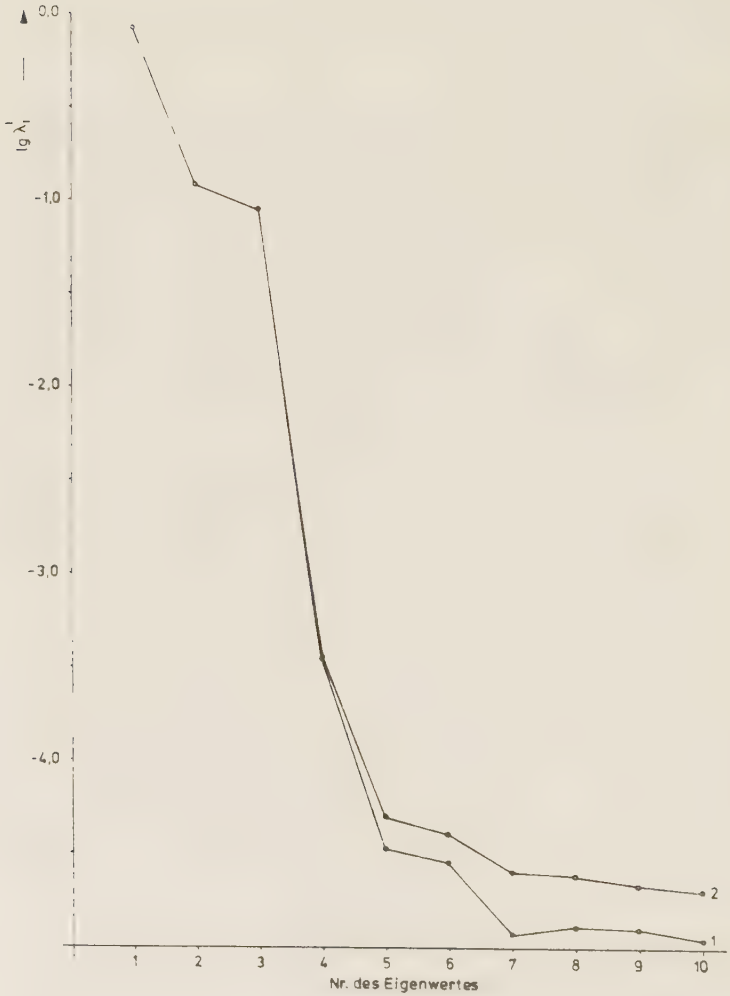


Abbildung 6.30: Logarithmen der relativen Eigenwerte $\lambda'_i$ für System IV

1: durch Extrapolation auf ein Gesamtrauschen von 0% ermittelte relative Eigenwerte $\lambda'_i$

2. ohne Rauschzusatzverfahren ermittelte relative Eigenwerte $\lambda'_i$

Abbildung 6.31: IND-Funktion (vgl. Malinowski (32))
für das System IV

| Nr. des Eigenwertes | Relative Eigenwerte $\lambda_i' \cdot 10^4$ | |
|---|---|---|
| | nach Rauschzusatzverfahren durch Extrapolation auf R = 0% Transmission berechnet | aus Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ ohne weitere Umrechnungen berechnet |
| 1 | 7926 | 7927 |
| 2 | 1187 | 1187 |
| 3 | 878,8 | 879,1 |
| 4 | 3,401 | 3,515 |
| 5 | 0,3372 | 0,4952 |
| 6 | 0,2856 | 0,4069 |
| 7 | 0,1190 | 0,2547 |
| 8 | 0,1313 | 0,2386 |
| 9 | 0,1273 | 0,2154 |
| 10 | 0,1130 | 0,1979 |

Tabelle 6.35: Mit und ohne Rauschzusatzverfahren berechnete relative Eigenwerte $\lambda_i'$ für das Xylolsystem (IV)

Rauschen von R=0% extrapolierten relativen Eigenwerte (vgl. Abbildung 6.30, Kurve 2) macht diesen kleinen Effekt jedoch nicht sichtbar. Anhand der Abbildung 6.30 müßte - ebenso wie bei der IND-Funktion - auf ein Vierkomponentensystem geschlossen werden. Be-

trachtet man jedoch die Zahlenwerte in Tabelle 6.35, bleiben aufgrund der Sonderstellung von $\lambda'_4$ zwischen den eindeutig signifikanten Eigenwerten $\lambda'_1$, $\lambda'_2$ und $\lambda'_3$ und den nur zufällig von null verschiedenen relativen Eigenwerten $\lambda'_5$, $\lambda'_6$,..., $\lambda'_{27}$ Zweifel bei der Bestimmung der Anzahl der in dem Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten.

Vergleicht man das Ergebnis der IND-Funktion mit dem des Rauschzusatzverfahrens, muß festgestellt werden, daß die IND-Funktion ein eindeutig falsches Ergebnis liefert. Dagegen zeigt das Rauschzusatzverfahren an, daß es sich bei dem vorliegenden Mehrkomponentensystem um einen Grenzfall handelt. Eine eindeutige Festlegung, ob es sich hier um ein Drei- oder aber um ein Vierkomponentensystem handelt, ist nicht möglich. Der Vorteil des Rauschzusatzverfahrens gegenüber der IND-Funktion liegt also darin, daß eine falsche Aussage vermieden wird.

Für die vergleichsweise sehr geringe Rauschabhängigkeit des vierten relativen Eigenwertes kann als Erklärung angeführt werden, daß bei ungenügender Wellenlängenreproduzierbarkeit der Spektrometer die Anzahl der eindeutig von null verschiedenen Eigenwerte größer wird als die Anzahl der Komponenten. Im Extremfall können sich in einem Mehrkomponentensystem mit m Komponenten 2•m eindeutig von null unterscheidende Eigenwerte ergeben.

### 6.3.3 Berechnung der Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten

Unterwirft man die Meßwertmatrix des Xylolsystems einer Eigenwertanalyse, erhält man die in Abbildung 6.32 dargestellten Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ und die Eigenvektoren $^{i}\underline{v}$, mit i=1,2,3. Der erste Eigenvektor $^{1}\underline{u}$ - eine Summe der Spektren aller drei Komponenten - zeigt deutlich die geringe Überlagerung der Banden dieses Dreikomponentensystems. Die Bandenzuordnung könnte schon an dieser Stelle ohne Hilfe der Bandenkonturanalyse geschehen. Zwei der drei Banden treten in den anderen Eigenvektoren als positive Banden auf. Zusammen mit der symmetrischen Bandenform der negativen Banden ist dies ein Hinweis darauf, daß jeder Komponente genau eine Bande zuzuordnen ist. Denn wenn unter einer positiven Bande Banden etwa gleicher Größenordnung verschiedener Komponenten liegen, tritt in dem Eigenvektor, der die Differenz der Spektren dieser beiden Komponenten bildet, eine Kombination einer positiven mit einer negativen Bande auf. Dadurch können diese beiden Banden ein deutlich asymmetrisches Aussehen erhalten. Diesen Effekt zeigen die Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ des Toluol/Phenanthrensystems (vgl. Abbildung 6.6) im Bereich von 736 $cm^{-1}$ bis 720 $cm^{-1}$ deutlich.

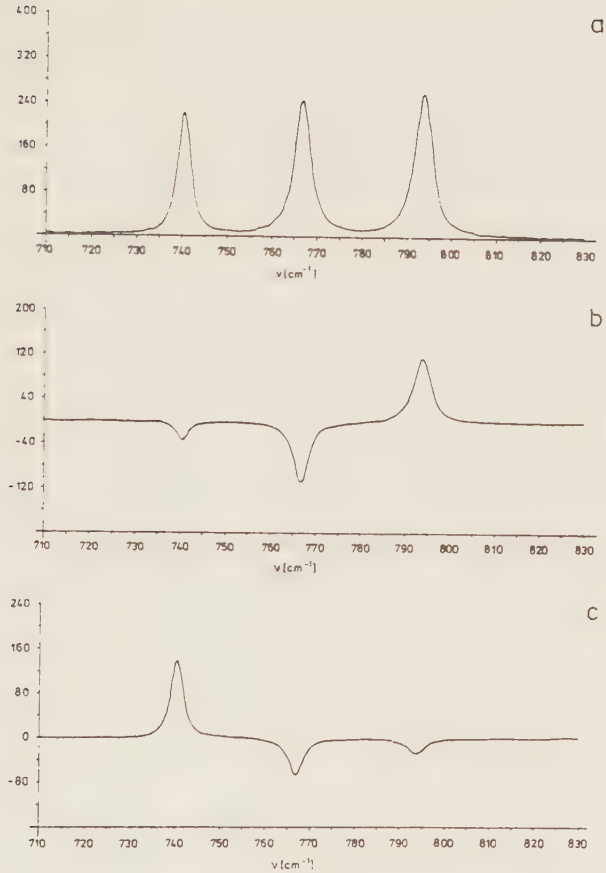


Abbildung 6.32: Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ des Systems IV

a) erster Eigenvektor (2. Komponente, m-Xylol)

b) zweiter Eigenvektor (3. Komponente, p-Xylol)

c) dritter Eigenvektor (1. Komponente, o-Xylol)

Führt man mit den Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ und $^{i}\underline{v}$ das beschriebene Iterationsverfahren durch, erreicht man unter Berücksichtigung der Gesamtkonzentrationen eine Rotation, so daß (fast) alle Elemente der Matrizen $\underline{V}\cdot(\underline{Q}^{oT})^{-1}$ und $\underline{U}\cdot\underline{Q}^{o}$ positiv werden. Die dabei erhaltenen Konzentrationen sind in Tabelle 6.36 aufgeführt. Die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ für die Proben wurde zu $1{,}68\cdot10^{-2}$ mol/l ermittelt. Sie liegt damit in der Größenordnung der kleinsten vorkommenden Konzentrationen von 0,0125 mol/l.

Betrachtet man Abbildung 6.33, in der die erhaltenen Konzentrationen gegen die entsprechenden Sollwerte aufgetragen sind, zeigt sich, daß bei allen drei Komponenten die großen Konzentrationen zu groß und die kleinen Konzentrationen zu klein erhalten wurden. Nur im mittleren Konzentrationsbereich wechseln die Vorzeichen der Sollwertabweichungen. Eine Ausnahme bildet die dritte Komponente, bei der auch hier alle Abweichungen nur in einer Richtung liegen.

Die aus $\underline{U}\cdot\underline{Q}^{o}$ berechneten Spektren der Reinkomponenten sind in Abbildung 6.34 zusammen mit den vorgegebenen Spektren dargestellt. Die beste Übereinstimmung mit dem vorgegebenen Spektrum zeigt das Spektrum der ersten Komponente (o-Xylol); es enthält als Störung nur eine Bande. Die Spektren der beiden anderen Komponenten enthalten zwei Banden als Störungen.

| Nr. der Probe | Konzentrationen und Abweichungen [mol·l$^{-1}$] | | | | | | Sollwert-abweichung [mol·l$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | o-Xylol | | m-Xylol | | p-Xylol | | |
| | c | Δc | c | Δc | c | Δc | $s_p \cdot 10^2$ |
| 1 | 0,1135 | -0,0064 | 0,2757 | 0,0179 | 0,2427 | -0,0114 | 1,57 |
| 2 | 0,0633 | -0,0015 | 0,1204 | 0,0066 | 0,1198 | -0,0050 | 0,59 |
| 3 | 0,0122 | -0,0004 | 0,0250 | 0,0015 | 0,0226 | -0,0012 | 0,14 |
| 4 | 0,1308 | 0,0019 | 0,2543 | 0,0234 | 0,1016 | -0,0253 | 1,66 |
| 5 | 0,1326 | 0,0041 | 0,3009 | 0,0368 | -0,0135 | -0,0409 | 3,90 |
| 6 | 0,1325 | 0,0023 | 0,1229 | -0,0038 | 0,2590 | 0,0015 | 0,33 |
| 7 | 0,1364 | 0,0077 | 0,0075 | -0,0197 | 0,2688 | 0,0120 | 1,72 |
| 8 | 0,0496 | -0,0157 | 0,2846 | 0,0200 | 0,2570 | -0,0043 | 1,82 |
| 9 | -0,0084 | -0,0231 | 0,2720 | 0,0191 | 0,2701 | 0,0040 | 2,14 |
| 10 | 0,1382 | 0,0079 | 0,1364 | 0,0072 | 0,1093 | -0,0151 | 1,31 |
| 11 | 0,1414 | 0,0120 | 0,1414 | 0,0146 | 0,0000 | -0,0266 | 2,31 |
| 12 | 0,1421 | 0,0131 | 0,0173 | 0,0096 | 0,1256 | -0,0035 | 1,18 |
| 13 | 0,1472 | 0,0177 | 0,0245 | -0,0022 | 0,0098 | -0,0162 | 1,15 |
| 14 | 0,0546 | -0,0102 | 0,2888 | 0,0299 | 0,1047 | -0,0202 | 2,65 |
| 15 | 0,0595 | -0,0053 | 0,2926 | 0,0385 | -0,0057 | -0,0320 | 3,54 |
| 16 | -0,0035 | -0,0174 | 0,2847 | 0,0306 | 0,1122 | -0,0132 | 2,65 |
| 17 | 0,0009 | -0,0132 | 0,2956 | 0,0389 | -0,0001 | -0,0257 | 3,30 |
| 18 | 0,0576 | -0,0078 | 0,1258 | -0,0017 | 0,2653 | 0,0095 | 0,88 |
| 19 | 0,0611 | -0,0025 | 0,0087 | -0,0180 | 0,2778 | 0,0205 | 1,93 |
| 20 | -0,0019 | -0,0157 | 0,1280 | 0,0001 | 0,2674 | 0,0155 | 1,56 |
| 21 | 0,0033 | -0,0103 | 0,0076 | -0,0172 | 0,2877 | 0,0274 | 2,40 |
| 22 | 0,0674 | 0,0020 | 0,1425 | 0,0164 | 0,0080 | -0,0184 | 1,75 |
| 23 | 0,0679 | 0,0034 | 0,0180 | -0,0077 | 0,1294 | 0,0043 | 0,67 |
| 24 | 0,0031 | -0,0104 | 0,1366 | 0,0098 | 0,1284 | 0,0005 | 1,01 |
| 25 | 0,0729 | 0,0077 | 0,0252 | 0,0002 | 0,0178 | -0,0079 | 0,78 |
| 26 | 0,0079 | -0,0059 | 0,1437 | 0,0179 | 0,0132 | -0,0119 | 1,58 |
| 27 | 0,0095 | -0,0045 | 0,0188 | -0,0063 | 0,1362 | 0,0109 | 0,94 |
| Sollwert-abwei-chung $s_K \cdot 10^2$ | | 1,05 | | 1,96 | | 1,80 | $\bar{s}_p = 1,68 \cdot 10^{-2}$ |

Tabelle 6.36: Iterativ berechnete Konzentrationen, ihre Sollwertabweichung $s_p$, die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ und die Sollwertabweichungen $s_K$ für die Komponenten des Systems IV

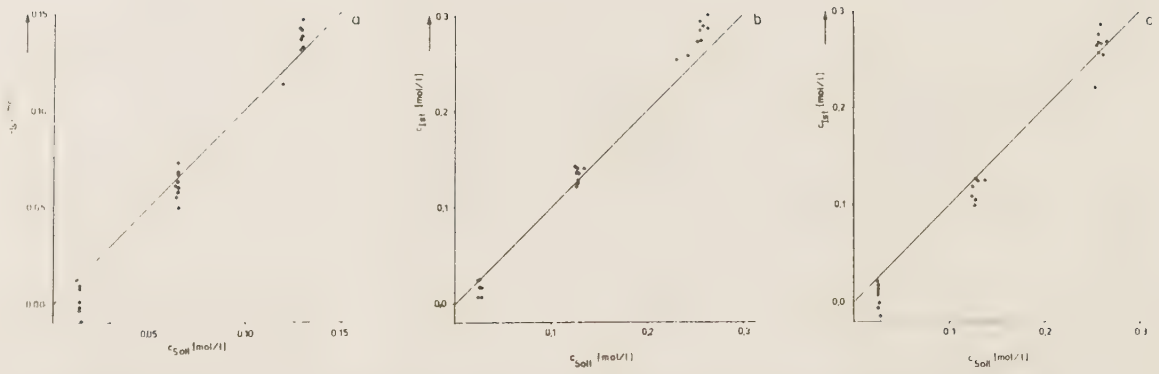


Abbildung 6.33: Soll-Istwertdiagramm für die durch Iteration berechneten Konzen-Konzentrationen des Systems IV

a) o-Xylol

b) m-Xylol

c) p-Xylol

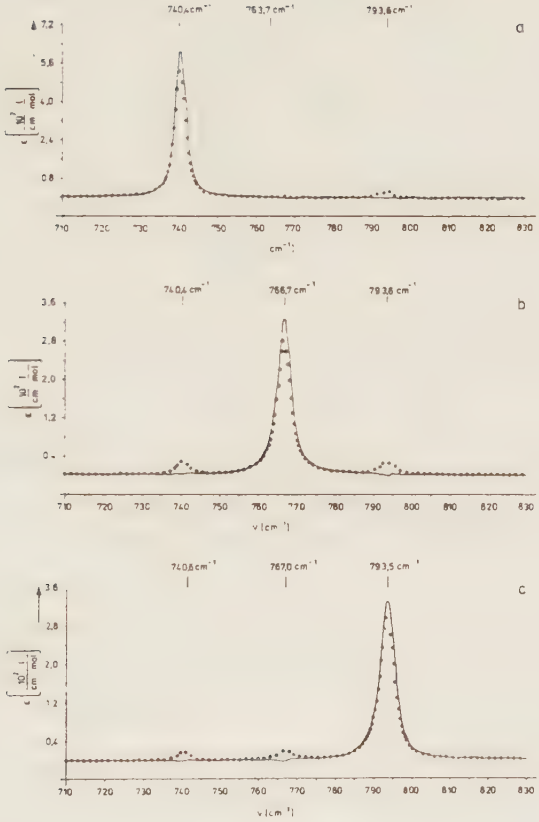


Abbildung 6.34: Iterativ berechnete Extinktionskoeffizienten für das System IV mit Markierungen für die durch die Bandenkonturanalyse ermittelten Bandenmaxima (vgl. Tabelle 6.38)
(oooooo berechnete, ——— richtige Spektren)
a) o-Xylol
b) m-Xylol
c) p-Xylol

Führt man mit den rotierten Eigenvektoren $\underline{U}\cdot\underline{Q}$ eine Bandenkonturanalyse durch, lassen sich für die einzelnen Komponenten die in Tabelle 6.37 zusammengestellten Banden berechnen. Die so erhaltenen Bandenmaxima sind in Abbildung 6.34 markiert. Auffällig ist hier insbesondere die große Abweichung der Maxima der Banden 763,7 $cm^{-1}$ (1. Komponente) und 766,7 $cm^{-1}$ (2. Komponente) bzw. 767,0 $cm^{-1}$ (3. Komponente). Berücksichtigt man jedoch die Größe der Bande bei 763,7 $cm^{-1}$, die im Spektrum der ersten Komponente (vgl. Abbildung 6.34a) praktisch nicht wahrnehmbar ist, ist leicht einzusehen, daß für diese Bande die Bandenparameter nur fehlerbehaftet zu berechnen sind. Reduziert man die Anzahl der Banden für jedes Spektrum dadurch, daß nur so viele Banden berücksichtigt werden, bis 95% der gesamten integralen Absorption erreicht sind, können die Banden bei 763,7 $cm^{-1}$, 740,4 $cm^{-1}$ und 740,6 $cm^{-1}$ im Spektrum der ersten, zweiten bzw. dritten Komponente eliminiert werden. Das Ergebnis dieser Bandenvorauswahl ist in Tabelle 6.38 erfaßt. Durch die Vorauswahl wird erreicht, daß die Zuordnung von Banden zu den Komponenten nicht durch relativ kleine Banden erschwert wird, andererseits gehen dabei also nur die großen Banden einer Komponente in die Rechnung ein.

Ein Vergleich der integralen Absorptionen der Banden aus verschiedenen Eigenvektoren mit dem Maximum an

| Komponente | Lage des Bandenmaximums $[cm^{-1}]$ | Integrale Absorption $\left[\frac{10^3 \cdot l}{cm \cdot mol}\right]$ |
|---|---|---|
| 1 | 793,6 | 0,071 |
| 1 | 763,7 | 0,007 |
| 1 | 740,4 | 0,913 |
| 2 | 793,6 | 0,405 |
| 2 | 766,7 | 3,796 |
| 2 | 740,4 | 0,247 |
| 3 | 793,5 | 1,575 |
| 3 | 767,0 | 0,095 |
| 3 | 740,6 | 0,069 |

Tabelle 6.37: Durch Bandenkonturanalyse erhaltene Lagen der Bandenmaxima mit ihren integralen Absorptionen für die iterativ berechneten Extinktionskoeffizienten $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ für System IV

| Lage des Bandenmaximums $[cm^{-1}]$ | Komponente | Integrale Absorption $\left[\frac{10^3 \cdot l}{cm \cdot mol}\right]$ |
|---|---|---|
| 793,6 | 1 | 0,071 |
| 793,6 | 2 | 0,405 |
| 793,5 | 3 | 1,575 |
| 766,7 | 2 | 3,796 |
| 767,0 | 3 | 0,095 |
| 740,4 | 1 | 0,913 |

Tabelle 6.38: Durch Vorauswahl reduzierte Anzahl von Banden der iterativ berechneten Extinktionskoeffizienten $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ des Systems IV

der gleichen Stelle ermöglicht eine Bandenzuordnung. Sie ist in Tabelle 6.39 zusammengestellt.

| Komponente | Lage des Bandenmaximums [$cm^{-1}$] | Zur Berechnung von $\underline{\underline{R}}$ benutzter Bereich [$cm^{-1}$] | |
|---|---|---|---|
| | | von | bis |
| 1 | 793,5 | 802,9 | 782,9 |
| 2 | 766,7 | 775,7 | 755,7 |
| 3 | 740,4 | 749,7 | 729,7 |

Tabelle 6.39: Zuordnung der in den iterativ berechneten Spektren $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ auftretenden Banden zu den Komponenten o-Xylol (1), m-Xylol (2) und p-Xylol (3) und die zur Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{\underline{R}}$ benutzten Spektralbereiche für die einzelnen Banden

Die Bande bei 740,4 $cm^{-1}$ muß der ersten Komponente zugeordnet werden, da nach der Vorauswahl keine andere Möglichkeit besteht. Der Größenunterschied der Bande bei 766,7 $cm^{-1}$ (767,0 $cm^{-1}$) ist so groß, daß auch hier die Zuordnung eindeutig ist. Der Größenunterschied der beiden Banden bei 793,5 $cm^{-1}$ bzw. 793,6 $cm^{-1}$ ist zwar geringer als bei der Bande 766,7 $cm^{-1}$, aber er ist immer noch groß genug, eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen.

Zieht man zur Berechnung unter Zugrundelegung der Bandenzuordnung nur die in Tabelle 6.39 aufgeführten Teilbereiche des Spektrums heran, erhält man die Konzentrationen und Sollwertabweichungen in Tabelle 6.40 und die Extinktionskoeffizienten in Abbildung 6.35. Anhand der Sollwertabweichungen $s_k$ für die Komponenten und der mittleren Sollwertabweichungen $\bar{s}_p$ für die Proben - vgl. hierzu Tabelle 6.41 - kann festgestellt werden, daß die Bandenkonturanalyse die Ergebnisse des Iterationsverfahrens erheblich verbessert hat, die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ wird etwa um den Faktor 5 kleiner, die Sollwertabweichungen $s_k$ werden um etwa 3 (o-Xylol), um 6 (m-Xylol) und um 9 (p-Xylol) verringert.

| Benutztes Verfahren | Sollwertabweichungen $[10^2 \cdot mol/l]$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $s_1$ | $s_2$ | $s_3$ | $\bar{s}_p$ |
| nur Iteration | 1,05 | 1,96 | 1,80 | 1,68 |
| Iteration und Bandenkonturanalyse | 0,33 | 0,31 | 0,20 | 0,31 |

Tabelle 6.41: Zusammenstellung der Sollwertabweichungen $s_K$ für die Komponenten und der mittleren Sollwertabweichungen $s_p$ für die Proben des Xylolsystems

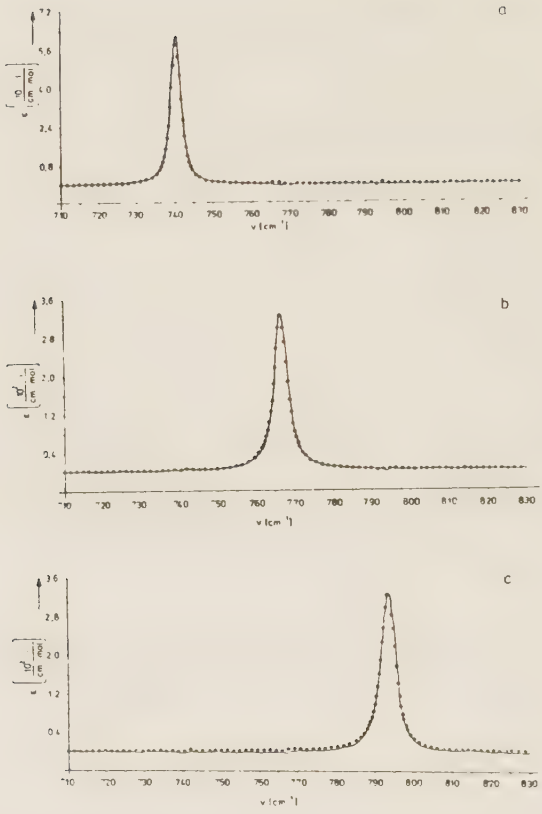


Abbildung 6.35: Durch Iteration und nachfolgende Bandenkonturanalyse berechnete (oooooo) und vorgegebene (———) Spektren der Reinkomponenten für System IV
a) o-Xylol
b) m-Xylol
c) p-Xylol

| Nr. der Probe | Konzentrationen und Abweichungen [mol·l$^{-1}$] | | | | | | Sollwertabweichung [mol·l$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | o-Xylol | | m-Xylol | | p-Xylol | | |
| | c | Δc | c | Δc | c | Δc | $s_p \cdot 10^2$ |
| 1 | 0,1239 | 0,0039 | 0,2535 | -0,0043 | 0,2547 | 0,0004 | 0,41 |
| 2 | 0,0570 | 0,0022 | 0,1115 | -0,0023 | 0,1250 | 0,0001 | 0,23 |
| 3 | 0,0120 | 0,0004 | 0,0230 | -0,0004 | 0,0238 | 0,0000 | 0,04 |
| 4 | 0,1343 | 0,0053 | 0,2274 | -0,0034 | 0,1251 | -0,0018 | 0,46 |
| 5 | 0,1345 | 0,0060 | 0,2618 | -0,0023 | 0,0237 | -0,0037 | 0,53 |
| 6 | 0,1344 | 0,0042 | 0,1214 | -0,0052 | 0,2585 | 0,0010 | 0,48 |
| 7 | 0,1327 | 0,0041 | 0,0216 | -0,0057 | 0,2584 | 0,0016 | 0,51 |
| 8 | 0,0666 | 0,0013 | 0,2617 | -0,0029 | 0,2629 | 0,0016 | 0,25 |
| 9 | 0,0137 | -0,0010 | 0,2511 | -0,0017 | 0,2688 | 0,0028 | 0,24 |
| 10 | 0,1356 | 0,0052 | 0,1253 | -0,0039 | 0,1231 | -0,0013 | 0,47 |
| 11 | 0,1354 | 0,0059 | 0,1237 | -0,0057 | 0,0237 | -0,0029 | 0,52 |
| 12 | 0,1340 | 0,0050 | 0,0225 | -0,0044 | 0,1289 | -0,0006 | 0,48 |
| 13 | 0,1354 | 0,0058 | 0,0226 | -0,0035 | 0,0236 | -0,0024 | 0,51 |
| 14 | 0,0667 | 0,0023 | 0,2572 | -0,0016 | 0,1242 | -0,0007 | 0,21 |
| 15 | 0,0679 | 0,0031 | 0,2547 | -0,0007 | 0,0239 | -0,0024 | 0,28 |
| 16 | 0,0138 | 0,0000 | 0,2538 | -0,0003 | 0,1257 | 0,0004 | 0,04 |
| 17 | 0,0148 | 0,0007 | 0,2573 | 0,0006 | 0,0242 | -0,0014 | 0,12 |
| 18 | 0,0666 | 0,0012 | 0,1239 | -0,0035 | 0,2581 | 0,0023 | 0,31 |
| 19 | 0,0646 | 0,0010 | 0,0228 | -0,0040 | 0,2603 | 0,0029 | 0,36 |
| 20 | 0,0126 | -0,0011 | 0,1257 | -0,0022 | 0,2551 | 0,0033 | 0,29 |
| 21 | 0,0123 | -0,0013 | 0,0220 | -0,0027 | 0,2643 | 0,0040 | 0,36 |
| 22 | 0,0683 | 0,0030 | 0,1248 | -0,0013 | 0,0247 | -0,0016 | 0,26 |
| 23 | 0,0666 | 0,0021 | 0,0229 | -0,0027 | 0,1257 | 0,0007 | 0,25 |
| 24 | 0,0133 | -0,0002 | 0,1258 | -0,0010 | 0,1290 | 0,0012 | 0,11 |
| 25 | 0,0681 | 0,0029 | 0,0232 | -0,0018 | 0,0246 | -0,0010 | 0,25 |
| 26 | 0,0144 | 0,0006 | 0,1258 | 0,0000 | 0,0246 | -0,0006 | 0,06 |
| 27 | 0,0138 | -0,0003 | 0,0237 | -0,0014 | 0,1270 | 0,0017 | 0,16 |
| Sollwertabweichung $s_K \cdot 10^2$ | | 0,33 | | 0,31 | | 0,20 | $\bar{s}_o = 0,31 \cdot 10^{-2}$ |

Tabelle 6.40: Durch Iteration und nachfolgende Bandenkonturanalyse berechnete Konzentrationen, ihre Sollwertabweichungen $s_p$, die mittlere Sollwertabweichung $\bar{s}_p$ für die Proben und die Sollwertabweichungen $s_K$ für drei Komponenten des Systems IV

## 6.4 Anwendung der Faktorenanalyse zur Spektrenglättung

Für ein überbestimmtes System kann die Faktorenanalyse zur Spektrenglättung herangezogen werden, sofern die Anzahl der in dem System enthaltenen Komponenten bekannt ist.

Nach Gleichung 5.16 kann die Matrix $\underline{\underline{E}}$ als Produkt der Eigenvektormatrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}^T$ dargestellt werden.

Für eine überbestimmte Meßwertmatrix $\underline{\underline{E}}$ (n,1) eines Mehrkomponentensystems mit m Komponenten, d.h. m < n und m < 1 erhält man n bzw. 1 Eigenvektoren $^i\underline{u}$ bzw. $^j\underline{v}$. Davon sind jedoch nur die m Eigenvektoren von physikalischer Bedeutung, die zu den m sich signifikant von Null unterscheidenden Eigenwerten gehören. In den übrigen Eigenvektoren ist das Rauschen der Meßwerte enthalten. Setzt man in Gleichung 5.16 die Matrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}^T$ mit den Dimensionen n,n bzw. 1,1 ein, erhält man genau die Ausgangsmatrix $\underline{\underline{E}}$. Berücksichtigt man nur die m Eigenvektoren, die zu den von null verschiedenen Eigenwerten gehören, erhält man eine geglättete Matrix $\underline{\underline{E}}^o$. Der Unterschied der Matrizen $\underline{\underline{E}}$ und $\underline{\underline{E}}^o$ besteht also darin, daß die Rauschanteile der Meßwerte $E_{ij}$ eliminiert wurden.

Zur Untersuchung des Glättungseffektes wurde ein synthetisches Spektrum aus 200 Punkten benutzt. Es wurde zehn-

mal mit einer Rauschamplitude von 1% verrauscht. Aus den so erhaltenen zehn Spektren (im folgenden mit System V bezeichnet) wurden in der Extinktionsebene die Mittelwerte $M(\underline{\underline{E}})$ für jeden Punkt des Spektrums berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.36 dargestellt.

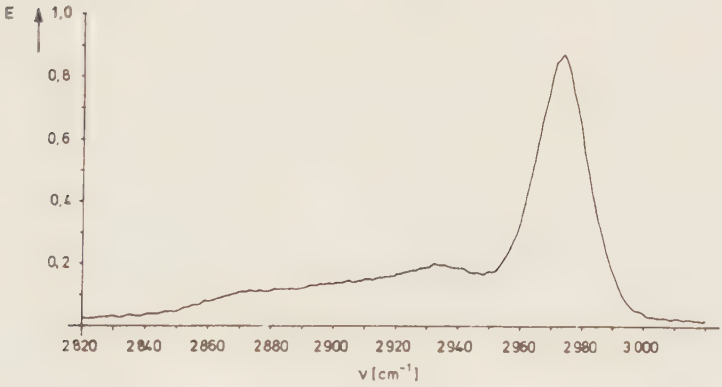


Abbildung 6.36: Mittelwerte $M(\underline{\underline{E}})$ des Einkomponentensystems V

Die zugehörigen Standardabweichungen $\sigma$ und die relativen Standardabweichungen $\frac{\sigma}{E}$ sind den Abbildungen 6.37 und 6.38 (jeweils Kurve 1) zu entnehmen.

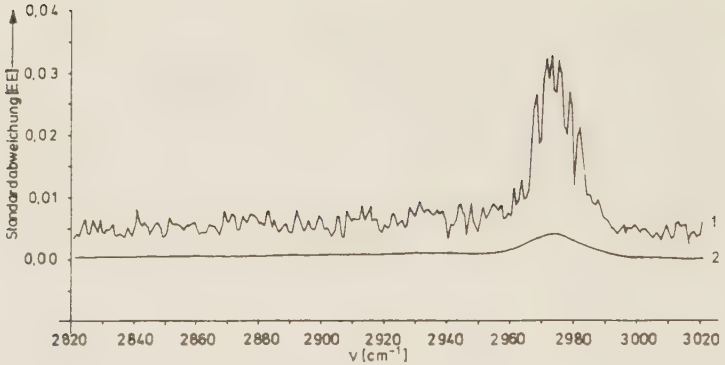


Abbildung 6.37: Standardabweichung σ des Einkomponentensystems V

1: für Matrix $\underline{\underline{E}}$

2: für geglättete Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$

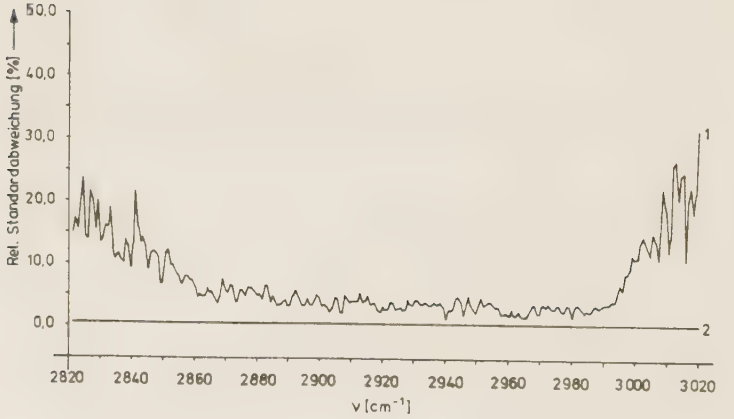


Abbildung 6.38: Relative Standardabweichung $\frac{\sigma}{E}$ des Einkomponentensystems V (vgl. Abbildung 6.36)

1: für Matrix $\underline{\underline{E}}$

2: für geglättete Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$

Als Maximalwert für die Standardabweichung erhält man $32 \cdot 10^{-3}$ bezogen auf einen Maximalwert von 0,862 EE.

Die mittlere Standardabweichung berechnet sich zu $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ EE.

Da in dem vorliegenden Fall m = 1 ist, ergibt sich die Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$ aus ${}^{1}\underline{u}$ und ${}^{1}\underline{v}^{T}$. In Abbildung 6.39 sind die Abweichungen der aus der Matrix $\underline{\underline{E}}$ berechneten Mittelwerte $M(\underline{\underline{E}})$ von den Mittelwerten $M(\underline{\underline{E}}^{o})$ der geglätteten Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$ dargestellt.

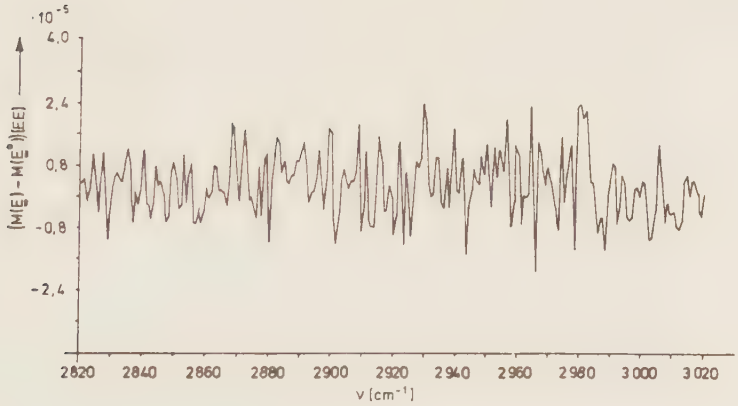


Abbildung 6.39: Differenz der Mittelwerte $M(\underline{\underline{E}})$ der Matrix $\underline{\underline{E}}$ und der Mittelwerte $M(\underline{\underline{E}}^{o})$ der geglätteten Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$ für System V

Als maximale Differenz erhält man $2 \cdot 10^{-5}$ EE, d.h. man kann davon ausgehen, daß die Spektren der beiden Mittelwerte praktisch gleich sind. Bestimmt man aber nun aus der Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$ die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen für die einzelnen Punkte des Spektrums (vgl. Abbildungen 6.37 und 6.38 Kurve 2), zeigt sich, daß beide Werte deutlich kleiner sind als die aus $\underline{\underline{E}}$ ermittelten. Als mittlere Standardabweichung ergibt sich $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ EE, als maximale Standardabweichung $4 \cdot 10^{-3}$ EE. Auffällig ist die Veränderung der Kurvenform der relativen Standardabweichung (vgl. Abbildung 6.38). In dem betrachteten Extinktionsbereich von 0,02 EE bis 0,86 EE ist die relative Standardabweichung weitgehend unabhängig von der Größe der Extinktion.

Im folgenden wird die Möglichkeit der Glättung auch von Mehrkomponentensystemen untersucht.

Aus den auch für das System II verwendeten Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten wurde eine Matrix $\underline{\underline{E}}$ berechnet. Diese Matrix wurde mit verschiedenen Rauschamplituden (0,5%, 1,0% und 1,5%) verrauscht. Berechnet man aus den verschiedenen so erhaltenen Matrizen $\underline{\underline{E}}'$ die drei Eigenvektoren ${}^{i}\underline{u}$ und ${}^{j}\underline{v}$, die zu den drei größten Eigenwerten gehören, kann daraus eine geglättete Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$ ermittelt werden. Bildet man die Differenz dieser geglätteten Matrix und der rauschfreien Matrix $\underline{\underline{E}}$, so ergeben sich für die 27 Proben

die in Tabelle 6.42 aufgeführten Werte. Dabei zeigt es sich, daß die Glättung eine Verringerung der Streuung auf etwa 35% der ursprünglich in $\underline{\underline{E}}$ enthaltenen Streuung bewirkt.

Wie diese Untersuchungen zeigen, stellt die Faktorenanalyse eine wirkungsvolle Methode zur Glättung dar. Im Vergleich zu den bekannten Verfahren - der Faltung mit einer Dreiecksfunktion, der Methode des "Moving Average" oder der Methode von Savitzky und Golay (69) bzw. Steinier(70) - hat sie den Vorteil, daß zur Glättung der gesamte Wertevorrat in einem Rechenschritt benutzt wird. Eine Veränderung der Bandenform wird hierbei vermieden.

Diesen Vorteilen stehen i.a. folgende Nachteile gegenüber:

1. höherer Rechenzeitbedarf,
2. größerer Speicherbedarf.

Die Größe des Rechenaufwandes wird durch die Dimensionen der Matrizen $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$ bzw. $\underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{E}}^T$ bestimmt. Liegen nur sehr wenige Spektren mit jeweils relativ vielen Meßpunkten vor, fallen die o.g. Nachteile kaum ins Gewicht.

| Probe-Nr. | Vorgegebenes Rauschen [%] | | |
|---|---|---|---|
| i | 0,5 | 1,0 | 1,5 |
| 1 | 0,21 | 0,45 | 0,68 |
| 2 | 0,22 | 0,38 | 0,62 |
| 3 | 0,20 | 0,39 | 0,54 |
| 4 | 0,18 | 0,34 | 0,51 |
| 5 | 0,17 | 0,32 | 0,55 |
| 6 | 0,15 | 0,30 | 0,58 |
| 7 | 0,14 | 0,30 | 0,42 |
| 8 | 0,16 | 0,27 | 0,42 |
| 9 | 0,14 | 0,27 | 0,45 |
| 10 | 0,13 | 0,27 | 0,42 |
| 11 | 0,13 | 0,25 | 0,47 |
| 12 | 0,14 | 0,24 | 0,33 |
| 13 | 0,12 | 0,27 | 0,33 |
| 14 | 0,14 | 0,27 | 0,35 |
| 15 | 0,15 | 0,30 | 0,43 |
| 16 | 0,15 | 0,29 | 0,44 |
| 17 | 0,17 | 0,31 | 0,55 |
| 18 | 0,18 | 0,35 | 0,50 |
| 19 | 0,19 | 0,38 | 0,57 |
| 20 | 0,20 | 0,41 | 0,64 |
| 21 | 0,18 | 0,39 | 0,49 |
| 22 | 0,18 | 0,35 | 0,45 |
| 23 | 0,17 | 0,32 | 0,44 |
| 24 | 0,17 | 0,35 | 0,52 |
| 25 | 0,19 | 0,42 | 0,64 |
| 26 | 0,24 | 0,56 | 0,84 |
| 27 | 0,32 | 0,72 | 1,08 |

Tabelle 6.42: Abweichungen in der Transmissionsebene der geglätteten Spektren (ursprüngliche Rauschamplitude 0,5%, 1% und 1,5%) von den vorgegebenen, rauschfreien Spektren (Spektren der Reinkomponenten vgl. Abbildung 6.11, Konzentrationen vgl. Tabelle 6.8)

# 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen zwei Aspekte der Mehrkomponenten-Analyse untersucht:

a) die Bestimmung der Anzahl der in einem unbekannten Mehrkomponentensystem enthaltenen Komponenten und

b) die Möglichkeiten einer qualitativen und quantitativen Mehrkomponenten-Analyse ohne Kenntnis der Extinktionskoeffizienten (bei Berechnung der Konzentrationen) bzw. ohne Kenntnis der Konzentrationen (bei Berechnung der Extinktionskoeffizienten).

Die entwickelten Verfahren wurden exemplarisch an einem synthetischen Dreikomponentensystem getestet. Ferner wurden sie auf ein Zweikomponentensystem (Toluol/Phenanthren) und auf ein Dreikomponentensystem (o-, m- und p-Xylol) angewendet. Als Spektralbereich wurde bei diesen beiden Mehrkomponentensystemen der Infrarot-Spektralbereich (etwa 800 $cm^{-1}$ bis 700 $cm^{-1}$) benutzt.

1. Bei zufriedenstellender Wellenlängenreproduzierbarkeit läßt sich anhand der Eigenwerte der Meßwertmatrix angeben, aus wie vielen Komponenten das Mehrkomponentensystem besteht. Dabei kann die unterschiedliche Rauschabhängigkeit der signifikant von null verschiedenen und der nur zufällig von null

verschiedenen Eigenwerte ausgenutzt werden. Die sich signifikant von null unterscheidenden Eigenwerte sind nur in sehr geringem Maße vom Rauschen in der Meßwertmatrix abhängig, dagegen zeigen die nur zufällig von null verschiedenen Eigenwerte eine sehr deutliche Rauschabhängigkeit.

2. Mit Hilfe des beschriebenen Iterationsverfahrens läßt sich bei Kenntnis der Gesamtkonzentrationen für die einzelnen Proben eine Rotationsmatrix berechnen, durch die die Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ und $^{i}\underline{v}$ (die $^{i}\underline{u}$ entsprechen hierbei den Spaltenvektoren der Extinktionskoeffizientenmatrix, die $^{i}\underline{v}$ den Zeilenvektoren der Konzentrationsmatrix) so transformiert werden, daß sich sowohl für die Extinktionskoeffizienten als auch für die Konzentrationen physikalisch sinnvolle, d.h. positive Werte ergeben.

Die Qualität dieser iterativ berechneten Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten hängt sehr deutlich vom Aussehen der Spektren der Reinkomponenten ab. Während die beiden gemessenen Spektren praktisch keine bzw. nur eine sehr geringe Überlagerung ihrer Banden aufweisen, zeigen die Spektren des synthetischen Dreikomponentensystems erhebliche Bandenüberlagerungen. Das hat zur Folge, daß hier nur das Spektrum der ersten Komponente zufriedenstellend berechnet wird, das Spektrum der dritten Komponente,

insbesondere aber das der zweiten Komponente zeigt deutliche Abweichungen vom richtigen Spektrum. Die Spektren der Komponenten der beiden anderen Systeme werden brauchbar berechnet. In jedem Spektrum treten zwar Banden der anderen Komponenten als Störungen auf, diese sind jedoch im Vergleich zu den Banden, die in das betreffende Spektrum gehören, nur relativ klein.

3. Durch Anwendung der Bandenkonturanalyse ist es möglich, Banden aus den verschiedenen Spektren, die aufgrund nicht richtiger Rotation der Matrix $\underline{\underline{U}}$ entstanden sind, zu eliminieren. Es besteht so also die Möglichkeit, die iterativ berechnete Rotationsmatrix so zu korrigieren, daß sich für Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen auch quantitativ zufriedenstellende Werte ergeben.
   Für das Zweikomponentensystem erhält man einen mittleren relativen Fehler von 0,4% (Toluol) und 0,8% (Phenanthren). Bei dem Xylolsystem ergeben sich Fehler von 2,5% (o-Xylol), 1,2% (m-Xylol) und 0,8% (p-Xylol). Die größten Fehler zeigt das synthetische Dreikomponentensystem mit 1,5% (erste Komponente), 5,6% (zweite Komponente) und 5,7% (dritte Komponente). Bei der Berechnung des mittleren relativen Fehlers wurde jeweils die Sollwertabweichung für eine Komponente auf ihre größte vorkommende Konzentration bezogen.

Das bedeutet also, daß bei Voraussetzung einiger plausibler Annahmen über das Aussehen von Infrarotspektren bei Kenntnis der Gesamtkonzentration für jede Probe die Unterbestimmung des Systems so weit reduziert werden kann, daß beide Matrizen - sowohl die Extinktionskoeffizienten- als auch die Konzentrationsmatrix - mit ausreichender Qualität berechnet werden können.

Die Zuordnung der in den Spaltenvektoren der iterativ berechneten Extinktionskoeffizienten $\underline{U}' = \underline{U} \cdot \underline{Q}$ der durch Bandenkonturanalyse ermittelten Banden beinhaltet zwar ein gewisses Maß an Subjektivität, das erhaltene Ergebnis läßt jedoch Rückschlüsse auf die Richtigkeit der getroffenen Bandenzuordnung zu. Wird für eine große Bande eine falsche Bandenzuordnung getroffen, treten i.a. deutlich negative Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten auf. Bei falscher Zuordnung einer kleinen Bande verringert sich die Zahl der in den berechneten Spektren auftretenden Banden im Vergleich zu den ursprünglichen Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ kaum, eventuell kann die Anzahl der Banden in einzelnen Spektren sogar noch vergrößert werden.

Entscheidend für die Güte des Verfahrens ist die Bandenkonturanalyse und die damit verbundene Bandenzuordnung. Es gelten also hier die für die Bandenkonturanalyse gültigen Einschränkungen.

4. Wegen der Bandenkonturanalyse ist eine relativ große Anzahl von Meßpunkten pro Spektrum notwendig. Dies stellt eine Einschränkung der allgemeinen Verwendbarkeit des Verfahrens dar. Gleichzeitig wird jedoch durch die große Überbestimmung in der Anzahl der Meßstellen eine Verringerung der Streuung in den Ergebnissen erreicht.

5. Mit Hilfe der Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ und $^{i}\underline{v}$ läßt sich, wenn die Anzahl der Komponenten in dem System bekannt ist, eine wirkungsvolle Glättung der Meßwerte durchführen. Bei dieser Glättung werden in einem Rechenschritt alle vorhandenen Spektren berücksichtigt.
   Da die Glättung mit Hilfe der Eigenvektoren nicht darauf beruht, daß ein Filter einer bestimmten Charakteristik über die Meßwerte geschoben wird, sondern darauf, daß, wie bei der Fehlerminimalisierung nach Gauß, die Matrix $\underline{\underline{E}}^{T} \cdot \underline{\underline{E}}$ berechnet wird, kann hier eine Verzerrung der Banden nicht erfolgen.

   Bei dem untersuchten Einkomponentensystem, das aus 10 Spektren gleicher Konzentration für die Komponente besteht, konnte gezeigt werden, daß die Glättung unter Benutzung der Eigenvektoren das gleiche Ergebnis liefert wie die Mittelwertbildung. Bei dem ferner untersuchten Dreikomponentensystem wurde das Rauschen auf etwa 35% des ursprünglichen Rauschens verringert.

## 8 Literaturverzeichnis


(1) D.H. Whiffen, H.W. Thompson — J. Chem. Soc. 268 (1945)

(2) N. Hadden, W.F. Hamner — Anal. Chem. 29, 1123 (1957)

(3) J.A. Perry — Appl. Spectr. Reviews 3, 229 (1970)

(4) G. Bergmann, A. Junker — Z. Anal. Chem. 278, 191 (1976)

(5) D.W. Lübbers, W. Niesel — Die Naturwissenschaften 44, 59 (1957)

(6) G. Bergmann — Nordwestdeutsche Chemiedozententagung 11.,12.6.1965 in Clausthal-Zellerfeld

(7) I.S. Herschberg — Z. Anal. Chem. 205, 180 (1964)

(8) T. Linke — Diplom-Arbeit, Bochum 1976

(9) H.J.K. Köser, H.H. Oelert — Z. Anal. Chem. 281, 9 (1976)

(10) P. Bouguer — Essai d'Optique sur la gradation de la lumière, Paris 1729

(11) H. Lambert — Photometria, sive de mesura et gradibus luminis colorum et umbra, 1760

(12) A. Beer — Ann. Physik (2) 86, 78 (1852)

(13) A.F. Vasil'ev, P.V. Tibanov — Zavod. lab. 33 (6),699 (1968)

(14) J.T. Clerc — Chromatographia 7(9), 515 (1976)

(15) J.T. Clerc, R. Knutti, H. Hoenitzer, J. Zupan — Z. Anal.Chem. 283, 177 (1977)

(16) H. Weitkamp, D. Wortig — Mikrochim. Acta 1977 II, 315

(17) T. Hirschfeld — Anal. Chem. 48, 721 (1976)

(18) K. Überla — "Faktorenanalyse" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York 1968

(19) P.H. Weiner, E.R. Malinowski, S.R. Levinstone — J.Phys. Chem. 74, 4537 (1970)

(20) C.H. Lin, S.C. Liu — J. Chim. Chem. Soc. 25, 167 (1978)

(21) C.H. Lin, L.C. Lin — Proc. Natl. Sci. Conc. Rep. China 3, 1 (1979)

(22) G.T. Rasmussen, T.L. Isenhour, S.R. Lowry, G.L. Ritter — Anal. Chim. Acta 103, 213 (1978)

(23) M.K. Antoon, L. D'Esposito, J.L. Koenig — Appl. Spectr. 33(4), 351 (1979)

(24) N. Ohta — Anal. Chem. 45, 553 (1973)

(25) I.M. Warner, G.D. Christian, E.R. Davidson, J.B. Collis — Anal. Chem. 49, 564 (1977)

(26) H. Moses — Diplomarbeit, Bochum 1979

(27) C.N. Ho, G.D. Christian, E.R. Davidson — Anal. Chem. 53, 92 (1981)

(28) H.B. Woodruff, P.C. Tway, L.J. Love — Anal. Chem. 53, 81 (1981)

(29) G.Wernimont — Anal. Chem. 39, 554 (1967)

(30) Z.Z. Hugus, jr. A.A. El-Awady — J. Phys. Chem. 75, 2954 (1971)

(31) J.J. Kankare — Anal. Chem. 42, 1322 (1970)

(32) E.R. Malinowski — Anal. Chem. 49, 612 (1977)

(33) E.R. Malinowski D.C. Howery — "Faktor Analysis in Chemistry" John Wiley&Sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1980

(34) P.H. Weiner E.R. Malinowski — J. Phys. Chem. 75, 1207 (1971)

(35) P.H. Weiner E.R. Malinowski — J. Phys. Chem. 75, 3160, 3971 (1971)

(36) P.H. Weiner — Chemtech 321 (1977)

(37) F.J. Knorr J.H. Futrell — Anal. Chem. 51(8),1236 (1979)

(38) D.G. Bourgin — Phys. Rev. 29, 794 (1927)

(39) E.B. Wilson, A.J. Wells — J. Chem. Phys. 14, 578 (1946)

(40) D.A. Ramsay — J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952)

(41) D.A. Ramsay, R.N. Jones — J. Am. Chem. Soc. 74, 80 (1952)

(42) R.N. Jones, R. Venkataraghavan, J.W. Hopkins — Spectrochim. Acta 23A, 925 (1967)

(43) R.N. Jones, R. Venkataraghavan, J.W. Hopkins — Spectrochim. Acta 23A, 941 (1967)

(44) A. Bodó — "Theoretische Mechanik" 3. Auflage VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965

(45) W. Voigt — Münch. Ber. 603 (1912)

(46) R.N. Jones, T.E. Bach, H. Fuhrer, V.B. Kartha, J. Pitha, K.S. Seshardi, R. Venkataraghavan, R.P. Young — Nat. Res. Couns. Can. Bull. No. 11 (1968)

(47) J. Pitha, R.N. Jones — Nat. Res. Couns. Can. Bull. No. 12 (1968)

(48) R.N. Jones, R.P. Young — Nat. Res. Couns. Can. Bull. No. 13 (1968)

(49) A. Junker — Dissertation, Bochum 1972

(50) R.N. Jones, R.S. Seshardi, J.W. Hopkins — Can. J. Chem. 40, 334 (1962)

(51) R. Gerhards — Dissertation, Bochum 1977

(52) P. Zinn — Dissertation, Bochum 1979

(53) H. Margenau, W.W. Watson — Rev. Modern Phys. 8, 22 (1936)

(54) S. Tolansky — "High Resolution Spectroscopy" Methuen, London 1947

(55) K.S. Seshardi, R.N. Jones — Spectrochim. Acta 19A, 1013 (1963)

(56) H.A. Lorentz — Koningkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 8, 591 (1906)

(57) J.H. Van Vleck, V.F. Weisskopf — Rev. Modern Phys. 17, 227 (1945)

(58) H.E. White — "Introduktion to Atomic Spectra" McGraw-Hill New York 1934

(59) R.A. Russel, H.W. Thompson — Spectrochim. Acta 9, 133 (1957)

(60) R.C. Smith — Rev. Sci. Instrumen. 34, 296 (1963)

(61) L. Sachs — "Angewandte Statistik" 4. Auflage Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1974

(62) W.A.P. Luck — Angew. Chem. 92, 29 (1980)

(63) N.D. Coggeshall, E.L. Saier — J. Amer. Chem. Soc. 73, 5414 (1951

(64) U. Liddel, E.D. Becker — Spectrochim. Acta 10, 70 (1957)

(65) R.M. Badger, S.H. Bauer — J.Chem. Phys. 5, 839 (1937)

(66) G.C. Pimentel, A.L. McClellan — "The Hydrogen Bond" A Series of Books in Chemistry Freeman San Francisco 1960

(67) J.H. Wilkinson — "The Algebraic Eigenvalue Problem" Clarendon Press Oxford 1965

(68) R. Kaiser, G. Gottschalk: "Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten" Bibliographisches Institut Mannheim, Wien, Zürich 1972

(69) A. Savitzky, M.J.E. Golay: Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

(70) J. Steiner, Y. Termonia: Anal. Chem. 44, 1906 (1972)

(71) P. Zinn: Diplomarbeit, Bochum 1975

# 9 Anhang

## 9.1 Experimentelles

### 9.1.1 Probenherstellung

Tabelle 9.1 enthält die in dieser Arbeit benutzten Substanzen mit ihren gaschromatographisch ermittelten Reinheiten.

| Name | Reinheit [%] | Lieferant |
|---|---|---|
| Äthanol | 99,97* | Riedel-de Haen |
| n-Butanol | 99,91* | Riedel-de Haen |
| t-Butanol | 99,95* | Riedel-de Haen |
| Toluol** | 99,24 | Merck |
| Phenanthren** | 99,62 | Schuchard |
| o-Xylol** | 99,24 | Riedel-de Haen |
| m-Xylol** | 99,87 | Riedel-de Haen |
| p-Xylol** | 99,39 | Riedel-de Haen |
| Tetrachlorkohlenstoff | 99,74*** | Merck |

Tabelle 9.1: Verwendete Substanzen

---

* Bei der verbleibenden Differenz zu 100% handelt es sich um Wasser, das trotz der Trocknung der Substanzen mit 3 Å Molekularsieb der Firma Merck nicht zu beseitigen war.

** s. Zinn(52)

*** Wasser war hier als Verunreinigung nicht feststellbar.

Die verwendeten Konzentrationen des Zweikomponentensystems (Toluol/Phenanthren) sind Tabelle 6.1, die des Dreikomponentensystems (ortho-, meta, para-Xylol) Tabelle 6.40 zu entnehmen. Für Äthanol, n-Butanol und t-Butanol wurden die in Tabelle 9.2 aufgeführten Konzentrationen benutzt. Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff gewählt.

### 9.1.2 Meßbedingungen

Die Geräteparameter für die Messungen des Äthanols, n-Butanols und t-Butanols sind Tabelle 9.3, die der übrigen Substanzen der Arbeit von Zinn (52) zu entnehmen.
Die Spektren wurden mit einem IR-Spektralphotometer*, an das über ein Interface ein Lochstreifenstanzer** angeschlossen ist, digital registriert. Dadurch war eine Auswertung der Meßwerte auf dem Großrechner des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum *** möglich.

---

* Bodenseewerk, Perkin Elmer &CoGmbH, Überlingen, Modell 325

** Vgl. hierzu Junker (49) und Zinn (71)

*** Computer Gesellschaft Konstanz mbH, Modell TR440

| Nr. der Probe | Konzentrationen $[mol \cdot l^{-1}]$ | | |
|---|---|---|---|
| | Äthanol | n-Butanol | t-Butanol |
| 1 | 0,0293 | 0,0052 | 0,0422 |
| 2 | 0,0408 | 0,0197 | 0,0829 |
| 3 | 0,0796 | 0,0201 | 0,0851 |
| 4 | 0,0869 | 0,0502 | 0,1260 |
| 5 | 0,1095 | 0,0539 | 0,3546 |
| 6 | 0,1378 | 0,0894 | 0,3716 |
| 7 | 0,1469 | 0,0917 | 0,3928 |
| 8 | 0,1501 | 0,1895 | 0,4391 |
| 9 | 0,1780 | 0,1925 | 0,4614 |
| 10 | 0,2074 | 0,2123 | 0,6179 |
| 11 | 0,2224 | 0,2276 | 0,6255 |
| 12 | 0,4525 | 0,2412 | 0,6375 |
| 13 | 0,4739 | 0,6800 | 1,3215 |
| 14 | 0,6413 | | 1,3262 |
| 15 | 0,7909 | | 1,3977 |
| 16 | 0,9334 | | 1,5530 |
| 17 | 2,9986 | | 1,7272 |
| 18 | | | 1,7798 |

Tabelle 9.2: Verwendete Konzentrationen für die in Kapitel 4 untersuchten Substanzen

Die Schichtdicke für die verschiedenen Messungen betrug je nach Konzentration zwischen 0,026 mm und 0,935 mm. Als Küvettenfenstermaterial wurde NaCl und KBr verwendet.

| | |
|---|---|
| Spaltprogramm | 5 |
| Zeitkonstante | 3 |
| Regiestriergeschwindigkeit | 0,5 "fast" |
| Vorschubdämpfung | 0 |
| Registrierung | Transmission gegen die Dämpfung |
| Meßbereich | 4000 $cm^{-1}$ - 2512 $cm^{-1}$ |
| Meßpunktabstand | 2 $cm^{-1}$ |

Tabelle 9.3: Geräteparameter für die Messungen des des Äthanols, n-Butanols und t-Butanols

## 9.2 Beschreibungen benutzter Rechenprogramme

Das im folgenden beschriebene Programmpaket besteht aus drei einzelnen Programmen und den dafür erforderlichen Versorgungsdaten:

1. Programm "ERZEUGE" (siehe Abbildung 9.1)
2. Programm "EIGENWV" (siehe Abbildung 9.2)
3. Programm "ITERATION" (siehe Abbildung 9.3)

Aus Gründen der Speicheroptimierung wurden die Programme für den Fall

N = Anzahl der Meßstellen pro Spektrum = 200,
M = Anzahl der Komponenten = 3 und
L = Anzahl der Mischungen = 27

entwickelt. Für andere Werte für N, M und L können die Programme leicht modifiziert werden.

Für alle drei Programme sind folgende Programmsammlungen des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum* erforderlich:

"FORMAT", "FUPLOT" und "PAGING".

Das Programmpaket "FORMAT" enthält Programme für Matrixberechnungen, u.a. auch zur Berechnung von Eigenwerten und -vektoren. "FUPLOT" enthält verschiedene Programme zum Zeichnen. Besondere Bedeu-

---

*Als Rechner stand das Modell TR440 der Computer Gesellschaft Konstanz mbH zur Verfügung.

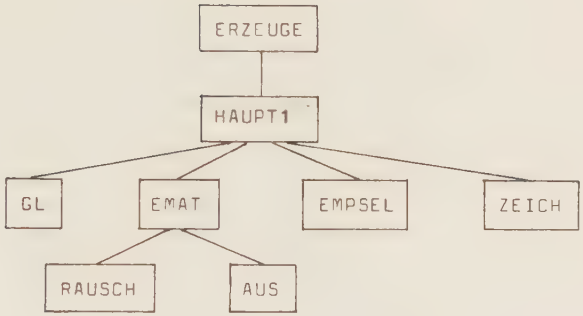


Abbildung 9.1: Unterprogrammstruktur für das Programm "ERZEUGE"

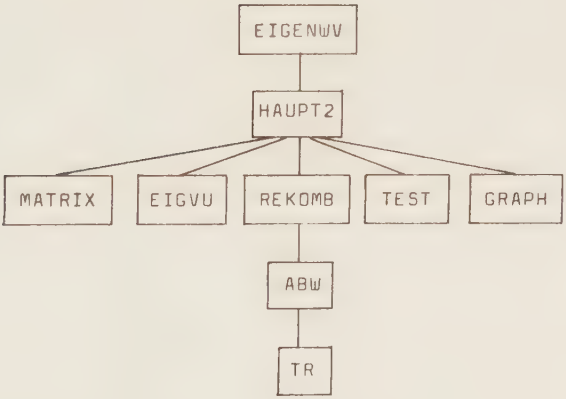


Abbildung 9.2: Unterprogrammstruktur für das Programm "EIGENWV"

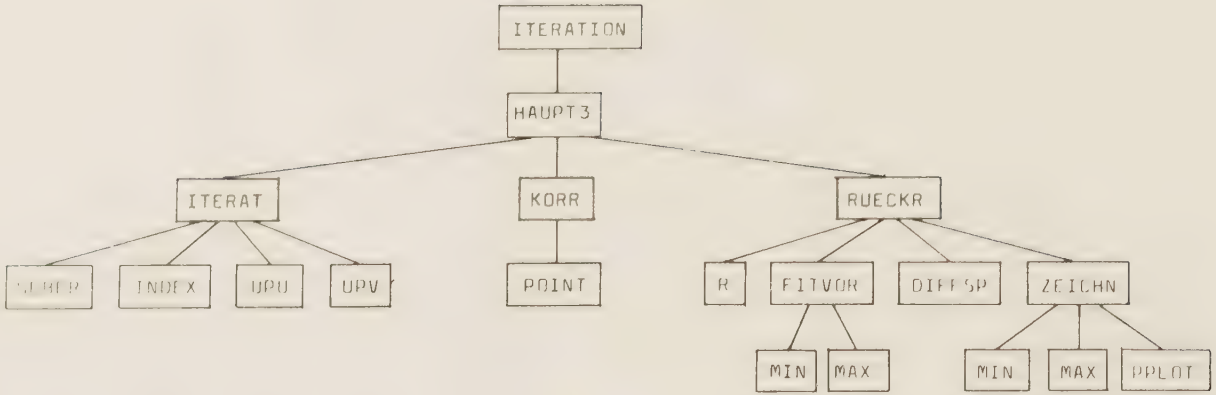


Abbildung 9.3: Unterprogrammstruktur für das Programm "ITERATION"

tung kommt dem Programmpaket "PAGING" zu. Es dient zur automatischen Verlagerung von Programmsegmenten des Anwenderprogramms vom Kernspeicher auf den Plattenspeicher und umgekehrt. Mit Hilfe dieses Programmpakets ist es möglich, mit dem normalen Kernspeicherbedarf von etwa 40k Worten auszukommen.
Allen drei Programmen ist gemeinsam, daß die Hauptprogramme - "ERZEUGE", "EIGENWV" und "ITERATION" - nur die Aufgabe haben, eine weitestgehende Segmentierung der Programme zu ermöglichen. Da Hauptprogramme während des gesamten Programmlaufs im Kernspeicher resident sind, wurden diese Programmteile möglichst kurz gehalten. Hier wird nur die für das Programmpaket "FORMAT" erforderliche Initialisierung durchgeführt. Ferner werden die Variablen NEIN und NAUS, die das gewünschte Ein- bzw. Ausgabegerät angeben mit 5 (=Kartenleser) bzw. 6 (=Schnelldrucker) belegt.
Die in den drei Programmen mit dem Namen "HAUPT1", "HAUPT2" und "HAUPT3" bezeichneten Unterprogramme dienen u.a. zum Einlesen der erforderlichen Daten und zur Ausgabe der berechneten Werte. Weitere Programmleistungen sind den Abschnitten 9.2.1 bis 9.2.3 zu entnehmen. Beim Programmentwurf aller drei Programme wurde besonderer Wert auf die Möglichkeit einer weitgehenden Segmentierung der Programme gelegt. Es wurde also bewußt eine Speicherplatzoptimierung auf Kosten einer Rechenzeitoptimierung betrieben.

9.2.1 Programm "ERZEUGE"

Mit Hilfe des Programms "ERZEUGE" kann aus einer Extinktionskoeffizientenmatrix EXK (N,M) und der Konzentrationsmatrix C (M,L) eine Matrix E (N,L) berechnet werden*. Die Extinktionskoeffizientenmatrix wird aus den Bandenparametern P (M•MM,5) berechnet, MM ist dabei die Anzahl der Banden pro Komponente (MM ist für alle drei Komponenten gleich und beträgt maximal 7). Zur graphischen Darstellung der Extinktionskoeffizienten ist die Eingabe des Startpunktes des Spektrums (Obergrenze) und die Schrittweite erforderlich. Sie werden im Programm mit WB bzw. WI bezeichnet. Man erhält also aus den Bandenparametern Spektren im Bereich von WB[$cm^{-1}$] bis WB-(N-1)•WI[$cm^{-1}$]. Ferner ist vom Programm vorgesehen, die Matrix E mit einem konstanten Fehler von R% in der Transmissionsebene zu verrauschen. Zum Initialisieren des Zufallsgenerators ist eine Größe ANZUF einzugeben. Die Eingabe der Konzentrationen erfolgt mit der symbolischen Geräte-Nr. 80 aus der Datei DATC, die Eingabe der übrigen Eingabewerte erfolgt mit der Geräte-Nr. NEIN. Die als Druckerausgabe vorgesehene Information wird mit der Geräte-Nr. NAUS ausgegeben. Die für die

---

*Die Schichtdicke D (L) wird dabei für alle Proben auf 1,0 gesetzt.

nachfolgenden Programme erforderlichen Daten werden in die unter den Geräte-Nrn. 90 bis 92 angeschlossenen Dateien AUS1, AUS2 und AUS3 ausgegeben. Die zu zeichnende Information steht in der Datei PLOT mit der Geräte-Nr. 87.

Die Unterprogrammstruktur ist Abbildung 9.1 zu entnehmen.

Erläuterungen zu den einzelnen Unterprogrammen:

1. Unterprogramm "HAUPT1"

   "HAUPT1" dient im wesentlichen zur Ein- und Ausgabe. Ferner werden von hier die übrigen Unterprogramme aufgerufen.

2. Unterprogramm "GL"

   Das Unterprogramm"GL" führt die Berechnung des Funktionswertes für eine Summenfunktion mit variablem Gauß/Lorentzanteil (vgl. Gleichung 3.9) einer Bande an der Wellenzahl W durch. Als Parameter werden die erforderlichen Werte X(1),X(2),...,X(5) und die Wellenzahl W dem Unterprogramm übergeben.

3. Unterprogramm "EMAT"

   "EMAT" berechnet aus Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten die Matrix $\underline{\underline{E}}$. Durch R ≠ 0 können die Elemente von $\underline{\underline{E}}$ mit einem konstanten Fehler von R% in der Transmissionsebene verrauscht werden.

4. Unterprogramm "RAUSCH"

   "RAUSCH" verrauscht in Abhängigkeit einer im Programm "EMAT" erzeugten Zufallszahl und einer durch

R vorgegebenen Rauschamplitude die einzelnen Elemente $\underline{\underline{E}}$. Gleichzeitig wird, da das Rauschen in Transmission konstant sein soll, eine Umrechnung der Extinktionswerte der Matrix $\underline{\underline{E}}$ in Transmission und Rückrechnung der verrauschten Werte in Extinktion durchgeführt.

5. Unterprogramm "AUS"
   "AUS" stellt alle für das nachfolgende Programm "EIGENWV" erforderlichen Eingabenwerte in den Dateien AUS1, AUS2 und AUS3 zur Verfügung.
6. Unterprogramm "EMPSEL"
   In "EMPSEL" werden die Selektivitäten $\Xi_{ij}$ (vgl. Gleichung 6.3) sowie die Empfindlichkeit des Systems (nach Junker (49)) berechnet. Das Programm "EMPSEL" wird sowohl auf die Extinktionskoeffizientenmatrix als auch auf die Konzentrationsmatrix angewendet.
7. Unterprogramm "ZEICH"
   "ZEICH" stellt die zum Zeichnen der Extinktionskoeffizienten erforderlichen Informationen in der Datei PLOT zur Verfügung.

### 9.2.2 Programm "EIGENWV"

Das Programm "EIGENWV" berechnet:

1. alle L Eigenwerte der Produktmatrix $\underline{\underline{E}}^T \cdot \underline{\underline{E}}$,
2. M Spaltenvektoren der Eigenvektormatrizen $\underline{\underline{U}}$ und $\underline{\underline{V}}$ (vgl. hierzu Abschnitt 5.2),
3. die IND-Funktion (vgl. Gleichung 5.15) und
4. die mittlere Differenz zwischen der Matrix $\underline{\underline{E}}$ und der aus den M Spalten- und Zeilenvektoren von $\underline{\underline{U}}$ bzw. $\underline{\underline{V}}^T$ berechneten Matrix $\underline{\underline{E}}^O$ für alle L Proben [in % Transmission].

Alle erforderlichen Eingabewerte für das Programm stehen in den Dateien AUS1, AUS2 und AUS3. Die berechneten Eigenwerte und -vektoren stehen nach Programmende in der Datei AUS4. AUS5 ist eine Hilfsdatei. In der Datei PLOT stehen die zur graphischen Darstellung der Logarithmen der Eigenwerte und der Eigenvektoren $\underline{\underline{V}}$ und $\underline{\underline{U}}$ erforderlichen Informationen.

Die Unterprogrammstruktur ist Abbildung 9.2 zu entnehmen.

Erläuterungen zu den einzelnen Unterprogrammen:

1. Unterprogramm "HAUPT2"

   "HAUPT2" dient hauptsächlich zum Einlesen der Eingabewerte, zur Ausgabe der berechneten Werte, zum Aufruf und zur Versorgung der übrigen Unterprogramme.

Die L Eigenwerte und die M Eigenvektoren $^{i}\underline{v}$ der in dem Unterprogramm "MATRIX" berechneten Produktmatrix $\underline{\underline{E}}^{T}\cdot\underline{\underline{E}}$ (=$\underline{\underline{ETEP}}$) werden berechnet und auf dem Gerät mit der Nr. NAUS ausgegeben. Ferner werden die M im Unterprogramm "EIGVU" berechneten Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ ausgegeben.

Weiter berechnet das Programm die Summe aller Eigenwerte $\Lambda$ und die Quotienten $\sum_{j=1}^{k}\lambda_j/\Lambda$ für k = 1,2,...,L.

2. Unterprogramm "MATRIX"

"MATRIX" berechnet aus der Matrix $\underline{\underline{E}}$ die Produktmatrix $\underline{\underline{E}}^{T}\cdot\underline{\underline{E}}$. Da diese symmetrisch ist, wird nur die untere Hälfte der Matrix berechnet und dem Programm "HAUPT" zur Ausgabe übergeben. Durch die Speicherung der Matrix $\underline{\underline{ETEP}}$ in gepackter Form werden nur L·(L+1)/2 Worte benötigt. Die Matrix $\underline{\underline{E}}$ wird vom Programm eingelesen, dadurch wird in dem größeren Unterprogramm "HAUPT" der Speicherbedarf verringert.

3. Unterprogramm "EIGVU"

"EIGVU" berechnet aus der Matrix $\underline{\underline{E}}$ und der Matrix $\underline{\underline{V}}$ die Eigenvektormatrix $\underline{\underline{U}}$ nach Gleichung 6.2 und übergibt sie zur Ausgabe dem Programm "HAUPT". Auch hier werden aus Gründen der Speicherplatzoptimierung die Werte der Matrix $\underline{\underline{E}}$ vom Programm eingelesen.

4. Unterprogramm "REKOMB"

Aus den M Eigenvektoren $^{i}\underline{u}$ und $^{i}\underline{v}^{T}$ wird nach Glei-

chung 5.16 spaltenweise eine geglättete Matrix $\underline{\underline{E}}^{o}$ berechnet und in die Hilfsdatei AUS5 ausgegeben.

5. Unterprogramm "ABW"

   Das Unterprogramm "ABW" berechnet spaltenweise die Differenz (in % Transmission) zwischen der vorgegebenen und der geglätteten Matrix.

6. Unterprogramm "TR"

   Das Unterprogramm "TR" führt die im Unterprogramm "ABW" benötigte Umrechnung von Extinktionskoeffizienten in Transmissionswerte unter Berücksichtigung der Schichtdicke durch.

7. Unterprogramm "TEST"

   Das Unterprogramm "TEST" berechnet die Testgröße IND(M) zusammen mit den Hilfsgrößen IE und RE (vgl. Malinowski (32)).

8. Unterprogramm "GRAPH"

   Das Unterprogramm "GRAPH" dient zum Zeichnen der Logarithmen der berechneten Eigenwerte und der Eitenvektoren. Die zur Skalierung der Abszisse erforderlichen Werte werden aus dem Startpunkt des Spektrums WB, der Schrittweite WI und der Anzahl der Meßpunkte N berechnet. In der Datei TEXT können für die einzelnen Abbildungen Überschriften (maximal 40 Zeichen) eingegeben werden.

### 9.2.3 Programm "ITERATION"

Die Programmleistungen des Programms "ITERATION" werden durch die Variable MODUS gesteuert. Erlaubte Eingaben dafür sind die Zahlen 1,2,3 oder 4.

1. MODUS = 1

   Es werden die Rotationsmatrizen $\underline{Q}'$, $\underline{Q}'^*$ und $\underline{Q}$ berechnet und ausgegeben. Ferner werden alle Iterationsschritte ausgegeben.

2. MODUS = 2

   Es werden ebenfalls die Rotationsmatrizen $\underline{Q}'$, $\underline{Q}'^*$, $\underline{Q}$ sowie $\underline{Q}^o$ und $(\underline{Q}^{oT})^{-1}$ berechnet und ausgegeben. Die Konzentrationen $\underline{V}\cdot(\underline{Q}^{oT})^{-1}$ und die Extinktionskoeffizienten $\underline{U}\cdot\underline{Q}^o$ werden berechnet und ausgegeben.

3. MODUS = 3

   Durch Multiplikation der Eigenvektormatrizen $\underline{V}$ bzw. $\underline{U}$ mit einer einzugebenden Matrix $\underline{Q}$ werden die Konzentrationen bzw. die Extinktionskoeffizienten berechnet und ausgegeben.

4. MODUS = 4

   Unter Berücksichtigung der durch Bandenkonturanalyse ermittelten Bandenparameter für die den verschiedenen Spektren zugeordneten Banden wird eine Korrektur der iterativ berechneten Rotationsmatrix durchgeführt.

Alle Ausgaben erfolgen - sofern nicht anders angegeben - auf dem Gerät mit der Nr. NAUS (Voreinstellung:6), alle Eingaben vom Gerät Nr. NEIN (Voreinstellung:5).

Bei MODUS = 2,3,4 stehen die für eine eventuelle Bandenkonturanalyse erforderlichen Daten der Spaltenvektoren $\underline{\underline{U}}' = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$ in den Dateien DATEN1, DATEN2 und DATEN3. Sie werden dabei so normiert, daß der Maximalwert der Spaltenvektoren genau 1,0 ergibt.

Ferner werden die Spektren $\underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}$, $\underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}^0$ und die Differenzspektren (49) der Spaltenvektoren $\underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{Q}}^0$ in die Datei PLOT ausgegeben und können somit gezeichnet werden.

Beschreibung der einzelnen Programmteile:

1. Unterprogramm "HAUPT3"

   Hier werden die benötigten Variablen N,M,L,WB und WI eingelesen (aus Datei AUS1 mit der Geräte-Nr. 79). Ferner werden die Eigenwerte und -vektoren eingelesen (aus Datei AUS4 mit der Geräte-Nr. 80). Die Programmleistungen werden durch Eingabe eines Wertes für die Variable MODUS gesteuert.

2. Unterprogramm "ITERAT"

   "ITERAT" führt das in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebene Iterationsverfahren durch.

   Bei MODUS = 1 wird die Eingabe von Anfangswerten für die Variablen $Q'_{12}$, $Q'_{21}$ und $Q'_{13}$ (im Programm mit K(I), mit I=1,2,3, bezeichnet). Mit einer einzugebenden Schrittweite DELTA(I) werden diese Vari-

ablen solange vergrößert, bis die Bedingungen 5.52 bis 5.54 für die Variablen $Q'_{21}$, $Q'_{32}$ und $Q'_{23}$ erfüllt sind. Die Genauigkeit $\delta$ wird mit einem Parameter NP(I) gesteuert. Es gilt:

$$\delta = (DELTA(I) \cdot (NP(I)-1)^{-6} \qquad (9.1)$$

Bei MODUS = 4 sind die Variablen NP(I), K(I) und DELTA(I) folgendermaßen vorbesetzt:

NP(I) = 12
K(I) = -20,0
DELTA(I) = 4,0

mit I=1,2,3.

Daraus ergibt sich $\delta = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Als Lösung für die Rotationsmatrix $\underline{Q}'$ (für $\underline{U}$) werden die kleinstmöglichen Werte für $Q'_{12}$, $Q'_{21}$, $Q'_{13}$, $Q'_{31}$, $Q'_{32}$ und $Q'_{23}$ genommen.

Die Berechnung der Rotationsmatrix $\underline{Q}'^*$ (für $\underline{V}$) erfolgt in analoger Weise. Aus den beiden iterativ bestimmten Rotationsmatrizen $\underline{Q}'$ und $\underline{Q}'^*$ wird eine gemeinsame Rotationsmatrix nach dem in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebenen Verfahren ausgewählt.

3. Unterprogramm "UPU"

Das Unterprogramm "UPU" berechnet die Werte für die in den Ungleichungen 5.52 bis 5.54 aufgeführten Grenzen für die Variablen.

4. Unterprogramm "UPV"

   Das Unterprogramm "UPV" berechnet analog zu "UPU" die Grenzen für die Variablen.

5. Unterprogramm "UEBER"

   Das Unterprogramm "UEBER" erzeugt bei MODUS = 1 Überschriften zur Kennzeichnung der berechneten Variablen.

6. Unterprogramm "RUECKR"

   Das Unterprogramm "RUECKR" berechnet $\underline{\underline{UB}} = \underline{U} \cdot \underline{Q}$ und übergibt UB an das Unterprogramm "FITVOR". Ferner werden die für das Programm "ZEICHN" erforderlichen Übergabeparameter bereitgestellt.

7. Unterprogramm "INDEX"

   Das Unterprogramm "INDEX" berechnet für I=1,2,3 (für K(I)) die Indizes für die Matrix $\underline{Q}'$ und $\underline{Q}'^{*}$.

8. Unterprogramm "R"

   Das Unterprogramm "R" berechnet aus $\underline{\underline{VB}} = \underline{V} \cdot (\underline{Q}^{T})^{-1}$ und dem Vektor $\underline{C}$ ($\underline{C}$ enthält die Gesamtkonzentrationen jeder Mischung und ist im Programm auf 1,0 gesetzt) die Rotationsmatrix $\underline{Q}^{o}$ bzw. $(\underline{Q}^{oT})^{-1}$. Ferner werden die Konzentrationen $\underline{\underline{VB}} = \underline{V} \cdot (\underline{Q}^{oT})^{-1}$ und die Extinktionskoeffizienten $\underline{\underline{UB}} = \underline{U} \cdot \underline{Q}^{o}$ berechnet und ausgegeben.

9. Unterprogramm "FITVOR"

   "FITVOR" stellt in den Dateien DATEN1, DATEN2 und DATEN3 (Gerät-Nr. 88,89,90) die Spaltenvektoren von $\underline{\underline{UB}} = \underline{U} \cdot \underline{Q}$ für das Bandenkonturanalyse-Programm zur

Verfügung (vgl. Pitha und Young (48)).

10. Unterprogramm "ZEICHN"

"ZEICHN" übernimmt die Steuerung für das eigentliche Zeichenprogramm. Ferner können aus einer Datei mit der Geräte-Nr. 81 Titel für die verschiedenen Abbildungen eingegeben werden.

11. Unterprogramm "PPLOT"

"PPLOT" ist das eigentliche Programm zum Zeichnen der verschiedenen Spektren. Dabei werden die Meßpunkte als Punkte dargestellt. Dies hätte eine erhebliche Überlagerung der Punkte zur Folge, wenn das darzustellende Spektrum aus vielen Punkten besteht. Daher werden nicht alle Punkte gezeichnet. Die Punktdichte variiert je nach Anstieg der Banden. So wird erreicht, daß die Punktdichte auf den Flanken der Banden relativ groß ist, während sie in den Teilen des Spektrums, die nur einen geringen Informationswert haben, klein ist.

12. Unterprogramm "MIN"

Das Unterprogramm "MIN" sucht aus einem Vektor den kleinsten Wert heraus.

13. Unterprogramm "MAX"

Das Unterprogramm "MAX" sucht aus einem Vektor den größten Wert heraus.

14. Unterprogramm "KORR"

Das Unterprogramm "KORR" führt die Korrektur der iterativ berechneten Rotationsmatrix durch. Als

Eingabewerte sind die Bandenparameter und die Bereiche des Spektrums, die bei der Korrektur berücksichtigt werden sollen, erforderlich.

15. Unterprogramm "POINT"

Das Unterprogramm "POINT" berechnet an der Stelle WZ(J) den Extinktionswert (vgl. Jones und Young (48)).

```
@=*****  PROGRAMMPAKET !    EIGENWERT'
@=*****  VERSION VOM 13. 5. 1981
@=*****
@=*****  DAS PROGRAMMPAKET BERECHNET :
@=*****  I. PROGRAMM "ERZEUGE"
@=*****     AUS DEN BANDENPARAMETERN WIRD EIN SYSTEM VON
@=*****     M=3 KOMPONENTEN, L=27 MISCHUNGEN UND N=200
@=*****     PUNKTEN/SPEKTRUM ERZEUGT.
@=*****     (FUER JEDE KOMPONENTE KOENNEN DIE BANDEN-
@=*****     PARAMETER FUER MAX. 5 BANDEN EINGEGEBEN WER-
@=*****     DEN. WB IST DIE STARTWELLENZAHL DER SPEKTREN,
@=*****     WI DIE SCHRITTWEITE)
@=*****
@=*****  II. PROGRAMM "EIGENWV"
@=*****      FUER DAS VON "ERZEUGE" ERZEUGTE DREIKOMPO-
@=*****      NENTENSYSTEM WERDEN ALLE EIGENWERTE UND M
@=*****      EIGENVEKTOREN V UND U (IN AUS4(9999.99)),
@=*****      SOWIE DIE KENNGROESSE IND BERECHNET.
@=*****      DIE ZEHNERLOGARITHMEN DER EIGENWERTE SOWIE
@=*****      DIE EIGENVEKTOREN V UND U WERDEN GEPLOTTET.
@=*****
@=*****  III. PROGRAMM "ITERATION"
@=*****       ES WIRD ITERATIV EINE ROTATIONSMATRIX Q
@=*****       SO BERECHNET, DASS GILT:
@=*****       ALLE ELEMENTE VON U*Q>D UND
@=*****       ALLE ELEMENTE VON Q*V(T)>D.
@=*****       DIE VEKTOREN DER ERMITTELTEN MATRIX (U*Q),
@=*****       BZW. (U*Q*) WERDEN GEPLOTTET.
@=
@=
@=
@BIBANM.,FUPLOT@BIBANM.,FORMAT@BIBANM.,PAGING
@*TYP(DATEI)=RAM,G@*SATZZAHL(DATEI)=U25@*SATZBAU(DATEI)
=UA0W@*TRAEGER(DATEI)=T
@*MODUS(TEINTRAGE)=OLZ
@*ONUM.(STARTE)=508'904'6U4@*DUMP(STARTE)=F  NICHTS
@DATEI,AUS1(9999,99)@DATEI,AUS2(9999.99)@DATEI,AUS3(999
9.99)@DATEI,AUS4(9999.99)@DATEI,AUS5(9999.99)
@TD.,PLOTWID.,DATEN1@TD.,DATEN2@TD.,DATEN3
@=
@=
@=
@TEINTRAGE,ERZEUGE,(440,10),1,=/
C*****PROGRAMM ZUM ERZEUGEN VON SPEKTREN
C
C*****VERSION VOM 13. 5. 1981
C*****KERNSPEICHERBEDARF MIND. 38K WORTE
C
      IMPLICIT COMPLEX(A Z)
      INTEGER NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      CALL INFORM
      NEIN=5
      NAUS=6
      CALL HAUPT1
      STOP'PROGRAMMENDE ERZEUGE (13.5.1981)'
      END
C
C**********************************************************
C
      SUBROUTINE HAUPT1
C
      IMPLICIT COMPLEX(A Z)
      REAL EIG(27),C(5,27),EXK(200,5),D(27),W(27,27),
     &,V(27,3),P(21,5),A(3,3),X(5),OUT(3,200),D(27),
     &ANZUF,R,WB,WI,Z
      INTEGER I,I1,I2,J,JJ,K,L,M,MM,N,NEIN,NAUS
      EQUIVALENCE(V(1,1),W(1,1))
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      DATA N/200/,M/3/,L/27/,I1/1/,I2/200/,D/27*1.0/
      DO 1 I=1,L
    1 READ(80,100)   (C(J,I),J=1,M)
      CALL CLODA(80)
      READ(NEIN,100)   MM
      K=0
      DO 5 I=1,M
      DO 2 J=1,MM
      K=K+1
    2 READ(NEIN,100)   (P(K,JJ),JJ=1,5)
      READ(NEIN,100)   ALPHA
      DO 5 J=1,N
    5 EXK(J,I)=ALPHA
      READ(NEIN,100)   WB,WI
      CALL SPTPAR(0,5,1D,'E')
      READ(NEIN,100)   ANZUF,R
      K=0
      DO 4 I=1,M
      DO 4 J=1,MM
      K=K+1
      DO 3 JJ=1,5
    3 X(JJ)=P(K,JJ)
      DO 4 JJ=1,N
      F=GL(WB+WI*(JJ-1),X)
    4 EXK(JJ,I)=EXK(JJ,I)+F
      CALL EMAT(N,M,L,I1,I2,WB,WI,D,C,EXK,ANZUF,R,D)
      CALL SRT(EXK,N,M,OUT)
      CALL SRPRNT(C,M,L,6HKONZ. )
      CALL SRPRNT(OUT,M,N,6HEXTKOE)
      CALL SRT(C,M,L,M)
      CALL SRMR(C,M,L,M,M,A)
      WRITE(NAUS,1000)
      CALL EMPSEL(A,M)
      CALL SRT(EXK,N,M,OUT)
      CALL SRMR(OUT,M,N,M,EXK,A)
      WRITE(NAUS,1001)
      CALL EMPSEL(A,M)
      CALL ZEICH(EXK,N,M,L,WB,WI,I1,I2)
      RETURN
  100 FORMAT(10F8)
 1000 FORMAT(7,'KONZENTRATIONSMATRIX')
 1001 FORMAT(///X,'EXTINKTIONSKOEFFIZIENTENMATRIX')
      END
C
C**********************************************************
C
      SUBROUTINE EMPSEL(HILF,M)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A Z)
      REAL A(3,3),H(25),B(3,3),HILF(3,3),
     &DET,DETLOG,Z
      INTEGER J,I,M,NSIGN,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      CALL SPEZIR(HILF,3,3,1,1,M,M,A)
      CALL SRPRNT(A,M,M,6H      )
      CALL SRCOPY(A,M,M,B)
      CALL SRDET(P,M,M,NSIGN,DETLOG)
      DET=0.0
      IF(DETLOG.LE.-150.0) GO TO 1
```

```
      DET=1E150
      IF(DETLOG.GT.150.0) GO TO 1
      DET=SQRT(NSIGN*10.0**DETLOG)
    1 WRITE(NAUS,1000) DET
      DO 2 I=1,M
      Z=A(I,I)
      DO 2 J=1,M
      IF(I.EQ.J) GO TO 2
      B(I,J)=A(I,J)/Z
    2 CONTINUE
      DO 4 I=1,M
      DO 4 J=1,M
      IF(I.NE.J) GO TO 3
      B(I,I)=0.0
      GO TO 4
    3 B(I,J)=SQRT(1.0-(B(I,J)*B(J,I))**2)
      B(J,I)=B(I,J)
    4 CONTINUE
      CALL SRPRNT(B,M,M,6H      )
      RETURN
 1000 FORMAT(X,'SQRT(DET) = ',1P,1E12.5)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE ZE1CH(E,N,M,L,WB,WI)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL E(200,3),X(200),Y(200),DY(200),
     &WB,WI
      INTEGER N,M,L,I,K,J
      DATA DY/200*1E-8/
      CALL INIT
      K=0
      DO 1 I=1,N
      K=K+1
    1 X(K)=WB-WI*(N-K)
      DO 3 I=1,M
      CALL NEWPEN(1)
      IF(I.GT.1) CALL NEXT(1)
      DO 2 J=1,N
    2 Y(J)=E(N-J+1,I)
    3 CALL PSPLIN
     &(X,Y,DY,N,-2,,82,22HEXTINKTIONSKOEFFIZIENT,
     &17HWELLENZAHL (1/CM),1H )
      CALL FINIT
      CALL CLODA(87)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      REAL FUNCTION GL(W,X)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL X(5),
     &GL,Z,W,Y,Z
      GL=0.0
      Z=W-X(2)
      IF(ABS(X(5)).LE.1E-8) GOTO 1
      Y=Z*X(4)
      Y=-Y*Y
      IF(Y.LE.-10.0) GOTO 1
      GL=EXP(Y)*X(5)
    1 IF(ABS(X(1)).LE.1E-8) RETURN
      Y=Z*X(3)
      Y=Y*Y
      GL=GL+X(1)/(1+Y)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE RAUSCH(X,R,Z)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL A,X,R,Z
      A=10.0**(-X)*100.+R*Z
      X=-ALOG10(A/100.0)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE AUS(E,D,N,M,L,WB,WI,I1,I2)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL E(200,27),D(27),
     &WB,WI
      INTEGER I1,I2,I,J,N,M,L
      WRITE(90) N,M,L
      WRITE(90) WB,WI,I1,I2
      WRITE(90) (D(I),I=1,L)
      CALL CLODA(90)
      REWIND 90
      DO 1 I=1,L
    1 WRITE(91) (E(J,I),J=1,N)
      CALL CLODA(91)
      REWIND 91
      DO 2 I=1,N
    2 WRITE(92) (E(I,J),J=1,L)
      CALL CLODA(92)
      REWIND 92
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE EMAT(N,M,L,I1,I2,WB,WI,D,C,EXK,ANZUF,R,D)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      INTEGER N,M,L,I1,I2,I,J
      REAL E(200,27),EXK(200,3),C(3,27),D(27),
     &Z,ANZUF,R,WB,WI
      CALL SRMR(EXK,N,M,L,C,E)
      DO 4 I=1,L
      Z=D(I)
      IF(Z.EQ.1.0) GO TO 4
      DO 3 J=1,N
    3 E(J,I)=E(J,1)/Z
    4 CONTINUE
      IF(R.EQ.0.0) GO TO 2
      CALL RDSEED(4,ANZUF)
      DO 1 I=1,N
      DO 1 J=1,L
      Z=RANNOR(0)
    1 CALL RAUSCH(E(I,J),R,Z)
    2 CALL AUS(E,D,N,M,L,WB,WI,I1,I2)
      RETURN
      END
```

```
@=
@=
@=
@TEINTRAGE,DATC,(2620,10),I.=/
0.950,0.049,0.001,
0.900,0.075,0.025,
0.850,0.100,0.050,
0.800,0.125,0.075,
0.750,0.150,0.100,
0.700,0.175,0.125,
0.650,0.200,0.150,
0.600,0.225,0.175,
0.550,0.250,0.200,
0.500,0.275,0.225,
0.450,0.300,0.250,
0.400,0.325,0.275,
0.350,0.350,0.300,
0.300,0.375,0.325,
0.250,0.400,0.350,
0.200,0.425,0.375,
0.150,0.450,0.400,
0.100,0.475,0.425,
0.075,0.488,0.437,
0.050,0.500,0.450,
0.050,0.487,0.463,
0.050,0.450,0.500,
0.050,0.425,0.525,
0.050,0.400,0.550,
0.050,0.350,0.600,
0.050,0.300,0.650,
0.050,0.250,0.700,
@=
@TEINTRAGE,DAT,(2910,10),I.=/
3,
0.400,3951.75,0.050,0.050,0.400,
0.400,3851.75,0.075,0.075,0.250,
0.025,3651.75,0.100,0.100,0.025,
0.0,
0.050,3935.00,0.075,0.050,0.050,
0.150,3915.00,0.100,0.100,0.050,
0.450,3680.00,0.075,0.100,0.375,
0.0,
0.350,3900.50,0.075,0.050,0.450,
0.450,3750.00,0.100,0.075,0.500,
0.100,3701.50,0.100,0.100,0.150,
0.0,
4000.0,2.0,
1.0,1.0,
@=
@UEBERSETZE,ERZEUGE,FTN,VAR.=GR'0,M0=ERZEUGE
@MONTIERE,ERZEUGE,TRANSFER=
RAUSCH(1)'AUS(1)'ZEICH(1)'EMPSEL(2)'HAUPT1(3)'EMAT(4)
@LOESCHE,,ERZEUGE,M0=-STD-
@STARTE,ERZEUGE,
DATEI=B-DAT'80-DATC'87-PLOT'90-AUS1'AUS2'AUS3
@ZEICHNE,DATEI=PLOT,
DINAFORMAT=4,AUSSCHNITT=0'9.42'29.71'30.44,STIFTE=1
@LOESCHE,PLOT
@=
@=
@=
@TEINTRAGE,TEXT,(3200,10),I.=/
ALOG10(LAMDA(I))
1. EIGENVEKTOR(V)
2. EIGENVEKTOR(V)
3. EIGENVEKTOR(V)
1. EIGENVEKTOR(U*SQRT(LAMDA1))
2. EIGENVEKTOR(U*SQRT(LAMDA2))
3. EIGENVEKTOR(U*SQRT(LAMDA3))
@=
@=
@TEINTRAGE,EIGENWV,(3300,10),I.=/
C*****PROGRAMM ZUR BERECHNUNG VON EIGENWERTEN UND EIGEN-
C*****VEKTOREN FUER DREIKOMPONENTENSYSTEME
C
C*****VERSION VOM 10. 1. 1981
C*****KERNSPEICHERBEDARF: MIND. 35K WORTE
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      INTEGER NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      CALL INFORM
      NEIN=5
      NAUS=6
      CALL HAUPT2
      STOP'PROGRAMMENDE EIGENWV (10.1.1981)'
      END
C
C**********************************************************
C
      SUBROUTINE HAUPT2
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL ETEP(378),U(200,3),V(27,3),EIG(27),OUT(3,200
     &),H(27,27),SEIG(27),D(27),
     &S,SH,WB,WI
      INTEGER I1,I2,I,J,N,M,L,NEIN,NAUS
      COMMON/PDPSWT/PDPSWT
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      LOGICAL PDPSWT
      R E A D ( 9 0 )   N,M,L
      R E A D ( 9 0 )   WB,WI,I1,I2
      R E A D ( 9 0 )   (D(I),I=1,L)
      CALL MATRIX(N,L,ETEP)
      PDPSWT=.TRUE.
      CALL SPTPAR(0,5,10,'E')
      CALL SPEVJT(ETEP,L,1,H,11.0)
      CALL SPEXTD(ETEP,L,EIG)
      CALL SRPRNT(EIG,1,L,6HEIGENW)
      S=0.0
      DO 1 I=1,L
    1 S=S+EIG(I)
      WRITE(NAUS,1000) S
      DO 2 I=1,M
      DO 2 J=1,L
    2 V(J,I)=H(J,I)
      CALL SRPRNT(V,L,M,6H   V  )
      WRITE(93) (EIG(I),I=1,L)
      SH=0.0
      DO 3 I=1,L
      SH=SH+EIG(I)
    3 SEIG(I)=SH/S
      CALL SRPRNT(SEIG,1,L,6HSUMEIW)
      DO 4 I=1,M
    4 WRITE(93) (V(J,I),J=1,L)
      CALL EIGVU(V,N,M,L,U)
      DO 5 I=1,M
```

```
    5 WRITE(93) (U(J,I),J=1,N)
      CALL CLODA(93)
      REWIND 93
      CALL SRT(U,N,M,OUT)
      CALL SRPRNT(OUT,M,N,6H    U  )
      CALL REKOMB(U,V,N,M,L,D)
      CALL TEST(EIG,S,L,N)
      CALL GRAPH(N,M,L,WB,WI,I1,I2)
      RETURN
  100 FORMAT(10B)
 1000 FORMAT(/X,'SUMME ALLER EIGENWERTE : ',1P,E17.10)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE MATRIX(N,L,AP)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL*8 S
      REAL AP(378),E(200,27)
      INTEGER I,J,L,N,JJ,K
      DO 1 I=1,L
    1 R E A D ( 9 1 )     (E(J,I),J=1,N)
      CALL CLODA(91)
      REWIND 91
      K=0
      DO 3 I=1,L
      DO 3 J=1,I
      S=0.0
      K=K+1
      DO 2 JJ=1,N
    2 S=S+E(JJ,I)*E(JJ,J)
    3 AP(K)=S
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE ABW(N,L,SD)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL A(200),B(200),D(27),SD(27),
     &S,DK,Z1,Z2
      INTEGER I,J,L,N,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      DO 2 I=1,L
      R E A D ( 9 1 )    (A(J),J=1,N)
      R E A D ( 9 4 )     (B(J),J=1,N)
      S=0.0
      DK=SD(I)
      DO 1 J=1,N
      Z1=TR(A(J)*DK)
      Z2=TR(B(J)*DK)
    1 S=S+(Z1-Z2)**2
    2 D(I)=SQRT(S/FLOAT(N))
      CALL CLODA(91)
      REWIND 91
      CALL CLODA(94)
      REWIND 94
      WRITE(NAUS,1000)
      CALL SRPRNT(D,1,L,6H      )
      RETURN
 1000 FORMAT(//5X,'STANDARDABWEICHUNGEN FUER EINZELNE'
     &' PROBEN IN TRANSMISSION')
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE EIGVU(V,N,M,L,U)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL V(27,3),U(200,3),H(27)
      INTEGER I,J,M,L,N,K
      REAL*8 S
      DO 2 I=1,N
      R E A D ( 9 2 )     (H(J),J=1,L)
      DO 2 J=1,M
      S=0.0
      DO 1 K=1,L
    1 S=S+H(K)*V(K,J)
    2 U(I,J)=S
      CALL CLODA(92)
      REWIND 92
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE REKOMB(U,V,N,M,L,D)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL H(200),V(27,3),U(200,3),D(27),
     &S
      INTEGER I,J,K,L,M,N,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      DO 3 I=1,L
      DO 2 J=1,N
      S=0.0
      DO 1 K=1,M
    1 S=S+U(J,K)*V(I,K)
    2 H(J)=S
    3 WRITE(94) (H(K),K=1,N)
      CALL CLODA(94)
      REWIND 94
      CALL ABW(N,L,D)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE TEST(EIG,SUMEIG,L,N)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL EIG(27),
     &S,SUMEIG,RE,IE,IND,RE
      INTEGER L,LL,I,N,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      S=SUMEIG
      LL=L-1
      WRITE(NAUS,1000)
      DO 1 I=1,LL
      S=S EIG(I)
      RE=S/FLOAT(N*(L I))
      IE=RE*FLOAT(I)/FLOAT(L)
      IF(IE.LT.0.0.OR.RE.LT.0.0) RETURN
      RE=SQRT(RE)
      IE=SQRT(IE)
      IND=RE/FLOAT(L I)**2
```

```
    1 WRITE(NAUS,1001) I,IE,RE,IND
      RETURN
 1000 FORMAT('0  ANZAHL DER',8X,'IE',16X,'RE',16X,'IND'
     &/X,'KOMPONENTEN')
 1001 FORMAT(6X,I2,8X,3(1P,E10.3,8X))
      END
C
C*****************************************************
      REAL FUNCTION TR(X)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL TR,X
      TR=10.0**(-X)*100.0
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE GRAPH(N,M,L,WB,WI,I1,I2)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A Z)
      REAL T(10),X(200),Y(200),DY(200),YS(200),
     &WB,WI
      INTEGER I1,I2,N,M,L,IJ,J,K,L,M,N,I,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      DATA DY/200*1E-8/
      DO 1 I=1,N
    1 X(I)=FLOAT(I)
      R E A D ( 9 3 )   (Y(I),I=1,L)
      DO 2 I=1,L
      IF(Y(I).LE.0.0) GOTO 3
    2 Y(I)=ALOG10(Y(I))
    3 K=I-1
      CALL NEWPEN(1)
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 , E R R = 4 , E N D = 9 9 )
     &(T(I),I=1,10)
    4 CALL PSPLIN(X,Y,DY,K,-2,+82,T,1H ,1H )
      CALL NEXT(1)
      DO 7 I=1,M
      R E A D ( 9 3 )   (Y(J),J=1,L)
      K=0
      DO 5 IJ=1,N
      K=K+1
    5 YS(K)=Y(N-IJ+1)
      CALL NEWPEN(1)
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 , E R R = 6 , E N D = 9 9 )
     &(T(J),J=1,10)
    6 CALL PSPLIN(X,Y,DY,L,-2,+82,T,1H ,1H )
    7 CALL NEXT(1)
      K=0
      DO 8 I=I1,I2
      K=K+1
    8 X(K)=WB-(I2-K)*WI
      DO 11 I=1,M
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 , E R R = 9 , E N D = 9 9 )
     &(T(J),J=1,10)
    9 R E A D ( 9 5 )   (Y(J),J=1,N)
      CALL CLODA(91)
      DO 10 IJ=1,N
   10 YS(IJ)=Y(N-IJ+1)
      CALL NEWPEN(1)
      CALL PSPLIN
     &(X,YS,DY,N,-2,+82,T,17HWELLENZAHL (1/CM),1H )
   11 IF(I.LT.M) CALL NEXT(1)
      CALL FINIT
      RETURN
   99 STOP'*** ZU WENIG DATEN IN DATEI TEXT ***'
  100 FORMAT(10A4)
      END
@UEBERSETZE,EIGENWV,FTN,MO=EIGENWV,VAR.=D'GR
@MONTIERE,EIGENWV,TRANSFER=MATRIX(1)'EIGVU(2)'REKOMB(3)
'ABW(4)'TEST(5)'GRAPH(6)'HAUPT2(7)
@LOESCHE,,EIGENWV,MO=-STD-
@STARTE,EIGENWV,DATEI=90-AUS1(9999,99)'AUS2(9999,99)'AU
S3(9999,99)'AUS4(9999,99)'AUS5(9999,99)'87 PLOT'8-TEXT
@ZEICHNE,DATEI=PLOT,
DINAFORMAT=4,AUSSCHNITT=0'9.42'29.71'30.44,STIFTE=1
@SLOESCHE,PLOT
@=
@=
@=
@TEINTRAGE,ITERAT,(5940,10),1.=/
C*****ITERATIONSPROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER TRANSFORMA-
C*****TIONSMATRIX FUER DREIKOMPONENTENSYSTEME
C
C*****VERSION VOM 12. 3. 1981
C*****KERNSPEICHERBEDARF: MIND. 37 K WORTE
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      INTEGER NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      CALL INFORM
      NEIN=5
      NAUS=6
      CALL HAUPT3
      STOP'PROGRAMMENDE ITERATION DREIKOMP.(12.3.1981)'
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE HAUPT3
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL A(3,3),V(27,3),U(200,3),EIG(3),
     &WB,WI
      INTEGER I,J,MODUS,N,M,L,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U,N,M,L
      R E A D ( 7 9 )   N,M,L
      R E A D ( 7 9 )   WB,WI
      CALL CLODA(79)
      R E A D ( 8 0 )  (EIG(I),I=1,M)
      DO 1 J=1,M
    1 R E A D ( 8 0 )  (V(I,J),I=1,L)
      DO 2 J=1,M
    2 R E A D ( 8 0 )  (U(I,J),I=1,N)
      CALL CLODA(80)
C
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  MODUS
      IF(MODUS.GT.4)
     &STOP'FEHLERHAFTE EINGABE FUER ***MODUS***'
      WRITE(NAUS,1000) MODUS
C
      CALL SPTPAR(0,5,10,'E')
      IF(MODUS.GT.2) GO TO 3
      CALL ITERAT(MODUS,A)
      IF(MODUS.EQ.1) RETURN
    3 IF(MODUS.EQ.4) CALL KORR(WB,WI,.TRUE.,A)
      IF(MODUS.EQ.3)
```

```
      &R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  ((A(I,J),I=1,3),J=1,3)
       CALL RUECKR(WB,W1,A)
       RETURN
  100 FORMAT(3B)
 1000 FORMAT(3/,'* * * * *     M O D U S   =   ',I1,5X,
     &'* * * * *',3/)
       END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE ITERAT(MODUS,A)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL U(200,3),V(27,3),K(3),DELTA(3),NAME(99),A(3,
     &3),B(3,3),BT(3,3),
     &DET,DETLOG,Z
       INTEGER NP(3),NEIN,NAUS,
     &I,J,II,IS,IZ1,IZ2,N,M,L,NN,NIT,MODUS,LNAME,NSIGN
       LOGICAL MARKE
       COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
       COMMON V,U,N,M,L
       DATA NP/3*12,*K/3*-20.0/,DELTA/3*4.0/
       IF(MODUS.EQ.2)  GO TO 1
       R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (NP(I),I=1,3)
       R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (K(I),I=1,3)
       R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (DELTA(I),I=1,3)
     1 DO 5 NIT=1,7
       DO 4 J=1,3
       NN=NP(J)
       IF(MODUS.EQ.2) GO TO 2
       CALL UEBER(J,NAME,LNAME)
       WRITE(NAUS,1002) J,(NAME(II),II=1,LNAME)
     2 CALL INDEX(J,IZ1,IZ2,IS)
       A(IS,IS)=1.0
       MARKE=.FALSE.
       DO 3 I=1,NN
       CALL UPV(J,MODUS,K,IZ1,IZ2,IS,MARKE,A,&3,&4)
     3 K(J)=K(J)+DELTA(J)
     4 IF(MODUS.EQ.1) WRITE (9,1000)
       DO 5 I=1,3
       K(I)=K(I)-DELTA(I)
     5 DELTA(I)=DELTA(I)/FLOAT(NP(I)-1)
     6 CALL SRPRNT(A,M,M,6H     0')
       CALL SRCOPY(A,M,M,BT)
       DET=0.0
       CALL SRLDET(BT,M,NAME,NSIGN,DETLOG)
       IF(ABS(DETLOG).LT.150.0) DET=NSIGN*10.0**DETLOG
       WRITE(NAUS,1003) DET
C
       IF(MODUS.EQ.2) GO TO 7
       WRITE(NAUS,1001)
C
       R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (NP(I),I=1,3)
       R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (K(I),I=1,3)
       R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (DELTA(I),I=1,3)
     7 DO 8 I=1,3
       K(I)=-20.0
     8 DELTA(I)=4.0
       DO 11 NIT=1,7
       DO 10 J=1,3
       CALL UEBER(J,NAME,LNAME)
       NN=NP(J)
       IF(MODUS.EQ.1)
      &WRITE(NAUS,1002) J,(NAME(II),II=1,LNAME,
       CALL INDEX(J,IZ1,IZ2,IS)
       B(IS,IS)=1.0
       MARKE=.FALSE.
       DO 9 I=1,NN
       CALL UPV(J,MODUS,L,K,IZ1,IZ2,IS,MARKE,B,&9,&10)
     9 K(J)=K(J)+DELTA(J)
    10 IF(MODUS.EQ.1) WRITE(NAUS,1000)
       DO 11 I=1,3
       K(I)=K(I)-DELTA(I)
    11 DELTA(I)=DELTA(I)/FLOAT(NP(I)-1)
    12 CALL SRPRNT(B,M,M,6H @'T-1)
       DET=0.0
       CALL SRT(B,M,M,BT)
       CALL SRLDET(BT,M,NAME,NSIGN,DETLOG)
       IF(ABS(DETLOG).LT.150.0) DET=NSIGN*10.0**DETLOG
       WRITE(NAUS,1004) DET
       CALL SRT(B,M,M,BT)
       CALL SIRGJ(BT,M,NAME)
       DO 13 I=1,M
       Z=BT(I,I)
       DO 13 J=1,M
    13 B(J,I)=BT(J,I)/Z
       IF(B(2,1).'T.A(2,1)) GO TO 14
       A(2,1)=B(2,1)
       A(3,1)=B(3,1)
    14 IF(B(1,2).LT.A(1,2)) GO TO 15
       A(1,2)=B(1,2)
       A(3,2)=B(3,2)
    15 IF(B(1,3).LT.A(1,3)) GO TO 16
       A(1,3)=B(1,3)
       A(2,3)=B(2,3)
    16 CALL SRPRNT(A,M,M,6H     @)
       CALL SRT(A,M,M,B)
       CALL SRLDET(B,M,NAME,NSIGN,DETLOG)
       DET=NSIGN*10.0**DETLOG
       WRITE(NAUS,1005) DET
       RETURN
C
  100 FORMAT(10B)
 1000 FORMAT(/X)
 1001 FORMAT('D')
 1002 FORMAT(X,///,I2,'. VARIABLE',/X,25A4)
 1003 FORMAT(X,10HDET(@') = ,1P,E12.5)
 1004 FORMAT(X,13HDET(@'(T)) = ,1P,E12.5)
 1005 FORMAT(X,'DET(@) = ',1P,E12.5)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE UPV(IVAR,MODUS,K,IZ1,IZ2,IS,MARKE,A,*,*)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL K(3),U(200,3),A(3,3),V(27,3),
     &KMAX,KMIN,Z,H
      INTEGER IVAR,IZ1,IZ2,IS,I,L,N,MODUS,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U,N
      LOGICAL MARKE
      KMAX=1E150
      KMIN=-1E150
      L=0
      DO 4 I=1,N
      GOTO (10,20,30), IVAR
   10 Z=U(I,3)
```

```
      H=-(U(1,1)+U(1,2)*K(1))/Z
      GO TO 1
   20 Z=U(1,3)
      H=-(U(1,2)+U(1,1)*K(2))/Z
      GO TO 1
   30 Z=U(1,2)
      H=-(U(1,3)+U(1,1)*K(3))/Z
    1 IF(Z) 2,3,3
    2 IF(H.LT.KMAX) KMAX=H
      GO TO 4
    3 IF(H.GT.KMIN) KMIN=H
    4 CONTINUE
      IF(KMIN.LE.KMAX) L=10
      IF(MODUS.EQ.1)
     &WRITE(NAUS,1000) K(IVAR),KMIN,KMAX,L
      IF(L.NE.10) RETURN1
      IF(MARKE) RETURN1
      A(IZ1,IS)=K(IVAR)
      A(IZ2,IS)=KMIN
      MARKE=.TRUE.
      IF(MODUS.EQ.1) RETURN1
      RETURN2
 1000 FORMAT(X,3(1P,E17.10,3X),5X,I1)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE UPV(IVAR,MODUS,N,K,IZ1,IZ2,IS,MARKE,B,*,*)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL K(3),V(27,3),U(200,3),B(3,3),
     &KMIN,KMAX,A,H
      INTEGER N,IZ1,IZ2,IS,L,IVAR,MODUS,I,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U
      LOGICAL MARKE
      KMAX=1E150
      KMIN=-1E150
      L=0
      DO 4 I=1,N
      GOTO (10,20,30), IVAR
   10 A=V(1,3)
      H=-(V(1,1)+V(1,2)*K(1))/A
      GO TO 1
   20 A=V(1,3)
      H=-(V(1,2)+V(1,1)*K(2))/A
      GO TO 1
   30 A=V(1,2)
      H=-(V(1,3)+V(1,1)*K(3))/A
    1 IF(A) 2,3,3
    2 IF(H.LT.KMAX) KMAX=H
      GO TO 4
    3 IF(H.GT.KMIN) KMIN=H
    4 CONTINUE
      IF(KMIN.LE.KMAX) L=10
      IF(MODUS.EQ.1)
     &WRITE(NAUS,1000) K(IVAR),KMIN,KMAX,L
      IF(L.NE.10) RETURN1
      IF(MARKE) RETURN1
      B(IZ1,IS)=K(IVAR)
      B(IZ2,IS)=KMIN
      MARKE=.TRUE.
      IF(MODUS.EQ.1) RETURN1
      RETURN2
 1000 FORMAT(X,3(1P,E17.10,3X),5X,I1)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE UEBER(J,NAME,LNAME)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL NAMEF(24),NAME(99)
      INTEGER J,M,LNAME
      DATA BLANK/4H    /,
     &NAMEF/44H Q(2,1)  Q(3,1) MIN  Q(3,1) MAX  Q(1,2)  Q(3,
     &52H,2) MIN  Q(3,2) MAX  Q(1,3)  Q(2,3) MIN  Q(2,3) MAX /
      M=8*J
C
      NAME(1)=NAMEF(M-7)
      NAME(2)=NAMEF(M-6)
      NAME(3)=BLANK
      NAME(4)=BLANK
      NAME(5)=BLANK
      NAME(6)=NAMEF(M-5)
      NAME(7)=NAMEF(M-4)
      NAME(8)=NAMEF(M-3)
      NAME(9)=BLANK
      NAME(10)=BLANK
      NAME(11)=NAMEF(M-2)
      NAME(12)=NAMEF(M-1)
      NAME(13)=NAMEF(M)
      LNAME=13
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE INDEX(J,IZ1,IZ2,IS)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      INTEGER IZ1,IZ2,IS,J
      IS=J
      GOTO(1,2,3), J
    1 IZ1=2
      IZ2=3
      RETURN
    2 IZ1=1
      IZ2=3
      RETURN
    3 IZ1=1
      IZ2=2
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE RUECKR(WB,WI,A)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL V(27,3),VB(27,3),U(200,3),UB(200,3),W(200),
     &A(3,3),B(3,3),D(200,3),TEXTX(6),TEXTY(6),
     &WB,WI
      INTEGER W(200),N,M,L,I,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTB/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U,N,M,L
      DATA TEXTX/24H        WELLENZAHL (1/CM)/,
     &TEXTY/24H              EXTINKTION/
```

```
      CALL SRMR(U,N,M,M,A,UB)
      CALL R(A,B)
      CALL FITVOR(1,WB,WI,W,UB)
      DO 1 I=1,N
    1 H(N+1-I)=FLOAT(W(I))/10.0
      CALL ZEICHN
     &(H,UB,N,M,TEXTX,TEXTY,.FALSE.)
      CALL SRMR(U,N,M,M,A,UB)
      CALL ZEICHN
     &(H,UB,N,M,TEXTX,TEXTY,.FALSE.)
      CALL DIFFSP(UB,D)
      CALL ZEICHN
     &(H,D,N,M,TEXTX,TEXTY,.TRUE.)
      RETURN
  100 FORMAT(10B)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE FITVOR(INORM,WB,WI,X,UH)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL U(200,3),V(27,3),UH(200,3),VH(27,3),FAKTOR(3)
     &,AUS(200),
     &WB,WI,UMIN,UMAX
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U,N,M,L
      INTEGER X(200),U1(200),NEIN,NAUS,
     &OUT,I,J,INORM,N,M
      DATA UMAX/1E150/,UMIN/-1E150/
      OUT=87
      DO 6 I=1,N
    6 X(I)=(WB-(I-1)*WI)*10.0
      IF(INORM-1) 9,10,11
    9 WRITE(NAUS,1002)
      GO TO 12
   10 WRITE(NAUS,1003)
      GO TO 12
   11 WRITE(NAUS,1004)
   12 DO 8 J=1,M
      OUT=OUT+1
      DO 1 I=1,N
    1 AUS(I)=UH(I,J)
      IF(INORM.EQ.0) GO TO 5
      CALL MIN(AUS,N,UMIN)
      CALL MAX(AUS,N,UMAX)
      IF(INORM.EQ.1.OR.UMIN.GT.0) GO TO 3
      DO 2 I=1,N
    2 AUS(I)=AUS(I)-UMIN
      IF(INORM.EQ.2) GO TO 5
    3 DO 4 I=1,N
    4 AUS(I)=AUS(I)/UMAX
    5 DO 7 I=1,N
    7 U1(I)=10.0**(-AUS(I))*1E3
      WRITE(OUT,1000) (X(I),U1(I),I=1,N)
      CALL CLODA(OUT)
    8 IF(INORM.NE.0) WRITE (9,1001  J,UMAX,J,UMIN
      RETURN
C
  100 FORMAT(4B)
 1000 FORMAT(8(I5,I4,X))
 1001 FORMAT(X,'MAXIMALWERT ',I1,'. EIGENVEKTOR:',F10.6,
     &/X'MINIMALWERT ',I1,'. EIGENVEKTOR:',F10.6)
 1002 FORMAT(' EIGENVEKTOREN WURDEN NICHT NORMIERT')
 1003 FORMAT(' EIGENVEKTOREN WURDEN AUF MAXIMALWERT 1'
     &' NORMIERT')
 1004 FORMAT(' EIGENVEKTOREN WURDEN AUF MAXIMALWERT 1 UND',
     &' MINIMALWERT 0 NORMIERT')
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE DIFFSP(UH,D)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL U(200,3),V(27,3),D(200,3),UH(200,3),S
      INTEGER I,J,K,L,M,N
      COMMON V,U,N,M,L
      DO 2 I=1,N
      DO 2 J=1,M
      S=0.0
      DO 1 K=1,M
    1 IF(J.NE.K) S=S+UH(I,K)
    2 D(I,J)=UH(I,J)-S
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE ZEICHN(X,Y,N,M,TX,TY,CLOSE)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      INTEGER I,J,K,N,M,L
      REAL TITEL(10),TX(10),TY(10),X(N),Y(N,M),H(200),
     &Y1,Y2
      DATA BLANK/4H    /
      LOGICAL CLOSE
      DO 2 I=1,N
      DO 1 J=1,M
    1 H(N+1-J)=Y(J,I)
      DO 4 K=1,10
    4 TITEL(K)=BLANK
      CALL MIN(H,N,Y1)
      CALL MAX(H,N,Y2)
      R E A D ( 8 1 , 1 0 0 , E R R = 3 )  (TITEL(J),J=1,10)
    3 CALL PPLOT(X,H,N,X(1),X(N),Y1,Y2,TITEL,TX,TY,1)
      IF(.NOT.CLOSE) CALL NEXT(1)
      IF(CLOSE.AND.I.LT.M) CALL  NEXT(1)
    2 CONTINUE
      IF(CLOSE) CALL FINIT
      RETURN
  100 FORMAT(10A4)
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE PPLOT
     &(XH,YH,N,X1,X2,Y1,Y2,TITEL,TX,TY,INTSMO)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL XH(200),YH(200),X(200),Y(200),DY(200),TY(10),
     &TITEL(10),TX(10),
     &XL,YL,XLET,YLET,X1,X2,Y1,Y2
      INTEGER LAYOUT,M,N,I,INTSMO
      DATA DY/200*1E-5/
      LAYOUT=*82
      XL=ABS(X2-X1)/250.0
      YL=ABS(Y2-Y1)/140.0
```

```
      XLET=XH(1)
      YLET=YH(1)
      M=1
      X(1)=XLET
      Y(1)=YLET
      DO 2 I=2,N
      IF(ABS(XH(I)-XLET).GT.XL*3) GOTO 1
      IF(ABS(YH(I)-YLET).GT.YL*3) GOTO 1
      GOTO 2
    1 M=M+1
      X(M)=XH(I)
      Y(M)=YH(I)
      XLET=X(M)
      YLET=Y(M)
    2 CONTINUE
      CALL INIT
      CALL NEWPEN(1)
      CALL PFRAME(X1,X2,Y1,Y2,LAYOUT,TITEL,TX,TY)
      IF(INTSMO.GE.0) CALL PSPLIN(X,Y,DY,M,0,0,1H ,1H ,1H )
      IF(INTSMO.NE.0)
     &CALL PSPLIN(XH,YH,DY,N, IABS(INTSMO),0,1H ,1H ,1H )
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE MIN(X,N,XMIN)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL X(200),XMIN
      INTEGER N,I
      XMIN=1E150
      DO 1 I=1,N
    1 IF(X(I).LT.XMIN) XMIN=X(I)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE MAX(X,N,XMAX)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL X(200),XMAX
      INTEGER N,I
      XMAX=-1E150
      DO 1 I=1,N
    1 IF(X(I).GT.XMAX) XMAX=X(I)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE R(A,B)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL V(27,3),U(200,3),VB(27,3),SB(3),UB(200,3),A(
     &3,3),B(3,3),FAKTOR(3),C(27),H(3,27),HELP(200,3),
     &HILF(200,3)
      INTEGER I,J,L,M,N,NEIN,NAUS
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U,N,M,L
      DATA C/27*1.0/
      CALL SRT(A,M,M,B)
      CALL SIRGJ(B,M,HELP)
      CALL SRMR(V,L,M,M,B,VB)
      CALL SRT(VB,L,M,H)
      CALL SRMR(H,M,L,M,VB,HELP)
      CALL SIRGJ(HELP,M,HILF)
      CALL SRMR(HELP,M,M,L,H,HILF)
      CALL SRMR(HILF,M,L,1,C,SB)
      CALL SRPRNT(A,M,M,6H     @)
      CALL SRPRNT(SB,1,M,6H     S)
      CALL SRT(A,M,M,B)
      CALL SIRGJ(B,M,HELP)
      DO 1 I=1,M
      DO 1 J=1,M
    1 B(J,1)=B(J,1)*SB(I)
      CALL SRT(B,M,M,A)
      CALL SIRGJ(A,M,HELP)
    2 CALL SRPRNT(A,M,M,6H     @0)
      CALL SRPRNT(B,M,M,6HQOT-1 )
      CALL SRMR(V,L,M,M,B,VB)
      CALL SRPRNT(VB,L,M,6HKONZBE)
      CALL SRMR(U,N,M,M,A,UB)
      CALL SRT(UB,N,M,HILF)
      CALL SRPRNT(HILF,M,N,6HEXKOBE)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE POINT(X,W,AC,M,N)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL X(51),PC(10),PG(10),
     &AC,R,W,RSQ
      INTEGER I,J,K,K2,L,N,M
      AC=0.0
      DO 10 I=1,M
      J=I+M
      K=J+M
      K2=K+M
      L=K2+M
      R=W-X(J)
      RSQ=R*R
      PC(I)=1.0/(1.0+X(K)*X(K)*RSQ)
      PG(I)=X(K2)*X(K2)*RSQ
   13 IF(PG(I).LT.10.0)GOTO 14
      PG(I)=0.0
      GOTO 16
   14 PG(I)=EXP(-PG(I))
   16 AC=X(I)*PC(I)+X(L)*PG(I)+AC
   10 CONTINUE
      AC=AC+X(N)
      RETURN
      END
C
C*****************************************************
C
      SUBROUTINE KORR(WB,WI,DRUCK,A)
C
      IMPLICIT COMPLEX(A-Z)
      REAL A(3,3),V(27,3),U(200,3),H1(600),H2(600),H3(600),
     &XH(51,3),X(51),WZ(200),
     &WBU,WBO,WB,WI,AC,TC
      INTEGER W(200),NBAND(3),NEIN,NAUS,
     &I,J,K,II,JJ,K3,K4,NWB,I1,I2,N,M,L,K2,NP
      LOGICAL DRUCK
```

```
      COMMON/IOUNTS/ NEIN,NAUS
      COMMON V,U,N,M,L
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 )  (NBAND(I),I=1,M)
      DO 11 II=1,M
      K3=NBAND(II)
      DO 10 I=1,K3
      J=I+K3
      K=J+K3
      K2=K+K3
      K4=K2+K3
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 , E N D = 1 3 , E R R = 1 3 )
     &XH(I,II),XH(J,II),XH(K,II),XH(K2,II),XH(K4,II)
      XH(I,II)=ALOG(10.0)*XH(I,II)
   10 XH(K4,II)=ALOG(10.D)*XH(K4,II)
      JJ=K3*5+1
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 , E R R = 1 3 , E N D = 1 3 )
     &XH(JJ,II)
   11 XH(JJ,II)=XH(JJ,II)*ALOG(10.D)
      NWB=0
      DO 5 I=1,10000
      R E A D ( N E I N , 1 0 0 , E R R = 6 , E N D = 6 )
     &WBO,WBU
      II=(WB-WBO)/WI+1
      I2=(WB-WBU)/WI+1
      WBU=WBU+WI
      IF(I2-I1) 1,3,4
    1 DO 2 J=I2,I1
      NWB=NWB+1
      WZ(NWB)=WB-(J-1)*WI
    2 W(NWB)=J
      GO TO 5
    3 NWB=NWB+1
      WZ(NWB)=WB-(I1-1)*WI
      W(NWB)=I1
      GO TO 5
    4 WBO=WBO+WI
      DO 14 J=I1,I2
      NWB=NWB+1
      WZ(NWB)=WB-(J-1)*WI
   14 W(NWB)=J
    5 CONTINUE
C
    6 II=0
      DO 7 I=1,NWB
      K=W(I)
      II=I-NWB
      DO 7 J=1,M
      II=II+NWB
    7 H1(II)=U(K,J)
      K=0
      DO 9 J=1,M
      NP=5*NBAND(J)+1
      DO 8 I=1,NP
      K=K+1
    8 X(I)=XH(I,J)
      IF(DRUCK) CALL SRPRNT(X,1,NP,6HB-PARA)
      DO 9 I=1,NWB
      K=K+1
      CALL POINT(X,WZ(I),AC,NBAND(J),NP)
      TC=0.0000045
      IF(AC.LE.10) TC=EXP(-AC)
    9 H2(K)=-ALOG10(TC)
C
      IF(.NOT.DRUCK) GO TO 12
      CALL SRPRNT(WZ,1,NWB,6HW-ZAHL)
      CALL SRT(H1,NWB,M,H3)
      CALL SRPRNT(H3,M,NWB,6H UAUSW)
      CALL SRT(H2,NWB,M,H3)
      CALL SRPRNT(H3,M,NWB,6HUKAUSW)
   12 CALL SRT(H1,NWB,M,H3)
      CALL SRMR(H3,M,NWB,M,H1,A)
      CALL SIRGJ(A,M,H1)
      CALL SRMR(A,M,M,NWP,H3,H1)
      CALL SRMR(H1,M,NWB,M,H2,A)
      RETURN
C
   13 STOP'FEHLERHAFTE EINGABE FUER DIE PANDENPARAPLIER '
  100 FORMAT(5B)
      END
@UEBERSETZE,ITERAT,FIN,VAR.-GR'D,MO=ITERATION
@MONTIERE,ITERATION,TRANSFER=UPU(1)'UPV(1)'INDEX(1)'UEB
ER(1)'MIN(2)'MAX(2)'ZEICHN(3)'PPLOT(4)'FITVOR(5)'RUECKR
(6)'R(7)'DIFFSP(8)'ITERAT(9)'HAUPT3(10)'KORR(11)'POINT(11)
@LOESCHE,MO=-BTD-
@STARTE,ITERATION,DATE1=79-AUS1'AUS4'87-PLOT'DATEN1'DAT
EN2'DATEN3
@ZEICHNE,DATE1=PLOT,
DINAFORMAT=4,AUSSCHNITT=0'9.42'29.71'30.44,STIFTE 1
```

## Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 9.2.1950 | geboren in Langenreinsdorf als Sohn der Eheleute Elfriede und Helmut Linke |
| 1957 - 1961 | Besuch der Volksschule in Bochum |
| 1961 - 1970 | Besuch des ehemaligen Staatlichen Gymnasiums in Bochum mit dem Abschluß der Reifeprüfung |
| 1970 - 1976 | Chemiestudium an der Ruhr-Universität Bochum |
| Dezember 1976 | Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum |
| 1977 | Heirat mit Marlene Nagelsmeier-Linke, geb. Nagelsmeier |